

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 789**

51 Int. Cl.:

C01B 3/38 (2006.01)

C01B 3/46 (2006.01)

B01J 19/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04753118 .1**

96 Fecha de presentación: **21.05.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1636132**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.03.2006**

54 Título: **Método para producir electricidad usando reformado por variación de temperatura y pila de combustible de óxido sólido**

30 Prioridad:
23.05.2003 US 472864 P
18.05.2004 US 848095

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
31.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
31.05.2012

73 Titular/es:
**EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING
COMPANY**
1545 ROUTE 22 EAST, P.O. BOX 900
ANNANDALE, NJ 08801-0900, US

72 Inventor/es:
HERSHKOWITZ, Frank y
BERLOWITZ, Paul, Joseph

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 381 789 T3

DESCRIPCIÓN

Método para producir electricidad usando reformado por variación de temperatura y pila de combustible de óxido sólido.

Campo de la invención

La presente invención se refiere a mejoras de procedimiento en la producción de hidrógeno a partir de combustible de hidrocarburo y su uso en pilas de combustible. Más particularmente, la invención se refiere a un esquema de procedimiento en el que el gas de síntesis producido en un proceso de reformado cíclico se integra con y se usa en una pila de combustible de óxido sólido ("SOFC"). El proceso de reformado cíclico se denomina aquí como "Reformado por Variación de Temperatura" o "TSR" de forma breve. En el reformado por variación de temperatura, la etapa de reformado de la producción de gas de síntesis es seguida por una etapa de regeneración. La corriente de hidrógeno producida por TSR es particularmente muy adecuada para uso en una SOFC que está a temperaturas que conducen a un uso eficiente mediante ese tipo de pila de combustible. En una realización preferida, TSR se integra físicamente con la SOFC para incrementar la eficiencia global del sistema. La presente invención proporciona un procedimiento eficiente para producir energía a partir de un sistema de pila de combustible alimentada por un combustible de hidrocarburo, particularmente útil para aplicaciones de espacio confinado tales como aplicaciones de vehículos "a bordo" (por ejemplo, vehículos de pasajeros, camiones, autobuses, o similares) y sistemas de energía distribuida.

Antecedentes de la invención

Las pilas de combustible de óxido sólido albergan la promesa de una variedad de aplicaciones energéticas, incluyendo la generación de energía distribuida y el uso vehicular. Los sistemas de SOFC actuales son capaces de funcionar a temperaturas sustancialmente mayores que los sistemas de pilas de combustible de alcohol directo o de electrolito polimérico, siendo capaces de soportar temperaturas tan elevadas como 1000°C. Además, las SOFC son sustancialmente más tolerantes a gases "contaminantes" que acompañan a menudo al combustible de hidrógeno, particularmente cuando se produce a partir de una fuente de hidrocarburos. La presente invención integra el reformado por variación de temperatura con una pila de combustible de óxido sólido para proporcionar un proceso de generación de energía eficiente que se puede alimentar con un combustible de hidrocarburo habitual.

Los procesos de generación de gas de síntesis convencionales incluyen el reformado por vapor, la oxidación parcial en fase gaseosa y el reformado autotérmico. Cada uno de estos procesos tiene ventajas y desventajas cuando se comparan entre sí.

En un proceso de reformado por vapor, se hace reaccionar vapor con una alimentación que contiene hidrocarburo para producir un gas de síntesis rico en hidrógeno. La estequiometría general, como se ilustra para el metano, es:



Típicamente, se usa un exceso de vapor para llevar el equilibrio hacia la derecha. Como se aplica a la fabricación de hidrógeno, el vapor en exceso también sirve para aumentar la reacción de desplazamiento del gas de agua:



Debido a la elevada endotermia de la reacción, el reformado por vapor se lleva a cabo típicamente en grandes hornos, en los que se empaqueta un catalizador del reformado en tubos. Los tubos deben soportar la elevada presión del gas de síntesis producido, a la vez que transmiten calor a temperaturas próximas a 1000°C. Como se describe en el Stanford Research Institute International Report No. 212 (1994), la eficiencia del proceso de reformado por vapor (definida como el calor de combustión del producto hidrógeno dividido entre el calor de combustión de la alimentación del reformado y combustible del horno) es aproximadamente 74%, mientras que la velocidad espacial (definida como pie cúbico estándar por hora de alimentación equivalente de C_1/ft^3 de lecho catalítico) es 1000 hr^{-1} . Desafortunadamente, los hornos de reformado por vapor ocupan un volumen de espacio muy grande, sustancialmente mayor que el volumen del tubo. Esta característica, y la eficiencia relativamente baja, se combinan para limitar de forma importante su utilidad en aplicaciones de combustible de punto de uso, tales como pilas de combustible, y probablemente serían inviables para aplicaciones de vehículos a bordo o aplicaciones de energía distribuida.

Sederquist (patentes U.S. n^{os} 4.200.682, 4.240.805, 4.293.315, 4.642.272 y 4.816.353) enseña un proceso de reformado por vapor en el que el calor del reformado se proporciona en el lecho variando entre las etapas de combustión y reformado de un ciclo. Como se señala por Sederquist, la recuperación de calor de alta calidad en el lecho de reformado puede producir resultados en una eficiencia teórica de alrededor de 97%. Sin embargo, estas patentes describen un procedimiento que funciona a una productividad muy baja, con velocidades espaciales de alrededor de 100 hr^{-1} (como equivalente de C_1). Una consecuencia de la baja velocidad espacial de Sederquist es que las pérdidas elevadas de calor resultantes impiden su capacidad para lograr una eficiencia elevada. La presente invención resuelve este problema.

Se ha descubierto un procedimiento para producir hidrógeno a partir de un combustible que contiene hidrocarburo integrado con una pila de combustible de óxido sólido que produce un sistema generador de energía muy eficiente.

Sumario de la invención

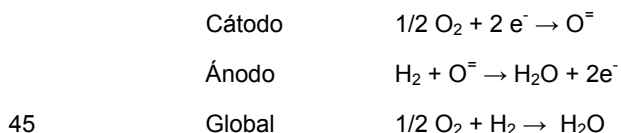
5 La presente invención proporciona una mejora en el procedimiento de producción de electricidad a partir de pilas de combustible, en el que la pila de combustible es alimentada con un gas de síntesis que contiene hidrocarburo. Un procedimiento de reformado cíclico, denominado como reformado por variación de temperatura, proporciona un medio eficiente para producir un gas de síntesis que contiene hidrógeno para aplicaciones de pilas de combustible. El reformado por variación de temperatura está integrado con una pila de combustible de óxido sólido para lograr
10 eficiencias térmicas y materiales con relación a los sistemas convencionales de procesador de combustible/pila de combustible. En una realización, el procedimiento de reformado por variación de temperatura está integrado físicamente con la SOFC. El diseño integrado da como resultado una elevada eficiencia del sistema. En lo sucesivo se detallan realizaciones específicas.

El procedimiento de reformado por variación de temperatura, detallado en lo sucesivo, se describe generalmente como:

- 15 (a) introducir una corriente de alimentación que comprende un hidrocarburo y vapor a una velocidad espacial mayor que alrededor de 500 hr^{-1} a través de un primer extremo de una primera zona que contiene materiales de empaquetamiento de lecho y un catalizador de reformado por vapor que se calientan hasta una temperatura de reformado para producir una corriente de gas de síntesis que contiene H_2 , CO y CO_2 .
- 20 (b) hacer pasar al menos una porción de la producción de la etapa (a) a una segunda zona que contiene materiales de empaquetamiento de lecho vía el primer extremo de la segunda zona, y transferir el calor desde la corriente de gas de síntesis a los materiales de empaquetamiento;
- (c) eliminar sustancialmente todo el producto de dicha segunda zona vía el segundo extremo de la segunda zona;
- (d) introducir un gas que contiene oxígeno en el segundo extremo de dicha segunda zona;
- 25 (e) poner en contacto dicho gas que contiene oxígeno con un combustible y quemar dicho gas y combustible en dichas zonas, recalentando de ese modo dicha primera zona hasta las temperaturas de reformado y creando un gas de escape que sale a través del primer extremo de dicha primera zona.

30 La velocidad espacial de la corriente de alimentación (es decir, mayor que alrededor de 500 hr^{-1}) se basa en toda el área del lecho. El procedimiento de reformado por variación de temperatura produce eficientemente un gas de síntesis que contiene hidrógeno que se usa para alimentar una pila de combustible a alta temperatura, típicamente una pila de combustible de óxido sólido.

Las pilas de combustible de óxido sólido (SOFCs) se obtienen convencionalmente a partir de materiales en estado sólido, comprendiendo los electrolitos generalmente un óxido cerámico conductor de iones. Como en otras pilas de combustible, las SOFCs consisten en tres componentes: un cátodo, un ánodo, y un electrolito en forma de sándwich entre los dos. El ánodo en una SOFC es un sólido que puede conducir iones de oxígeno o de hidrógeno, pero muy normalmente conduce iones de oxígeno. El oxígeno del aire se disocia y después se reduce en el cátodo a O^- . Estos iones viajan a través de electrolito hacia el ánodo, en el que reaccionan con el combustible que se ha suministrado al ánodo. El combustible (por ejemplo, hidrógeno) se oxida por los iones de oxígeno y libera electrones a un circuito externo, produciendo de ese modo electricidad. Los electrones vuelven entonces al cátodo, continuando así el ciclo
40 generador de electricidad. Las pilas individuales se pueden apilar juntas en serie para generar mayores voltajes, ya que cada pila produce típicamente de 0,5 a 1,2 V. La reacción simple para una pila de combustible conductora de iones de óxido alimentada con hidrógeno se puede expresar según lo siguiente:



El ión óxido es relativamente grande, del orden de 1,4 angstroms, necesitando energía térmica suficiente para la difusión eficiente en el electrolito sólido. Las SOFCs de iones de óxido operan típicamente a temperaturas por encima de 600°C , muy típicamente entre 700°C y 1000°C . La presente invención se refiere a un TSR integrado con una SOFC conductora de iones de óxido.

50 Las realizaciones ilustrativas de la invención se exponen en lo sucesivo en la descripción detallada.

Breve descripción de los dibujos

Las figuras 1a y 1b son ilustraciones diagramáticas de las etapas de reformado y regeneración del reformado por variación de temperatura.

La figura 2 es una ilustración diagramática del reformado por variación de temperatura que usa un sistema de válvulas de lecho dual.

5 La figura 3 es una ilustración en diagrama de un diseño de proceso que usa reformado por variación de temperatura para una aplicación de pila de combustible de óxido sólido.

La figura 4 es una ilustración en diagrama de un diseño de proceso alternativo que usa reformado por variación de temperatura para una aplicación de pila de combustible de óxido sólido.

10 La figura 5 es una ilustración en diagrama de un diseño de proceso que usa reformado por variación de temperatura para una aplicación de pila de combustible de óxido sólido que incluye medios de cogeneración.

Descripción detallada

15 El ciclo de dos etapas básico de reformado por variación de temperatura se representa en la Figura 1. Haciendo referencia ahora a las Figuras 1a y 1b, se ilustra una primera zona, o zona (1) de reformado, también denominada un reformador de lecho por variación, y una segunda zona, o zona de recuperación, también denominada un recuperador térmico (7) de gas de síntesis. Los lechos de ambas zonas incluirán un material de empaquetamiento, mientras que el lecho de la zona (1) de reformado incluirá un catalizador para el reformado por vapor. Aunque ilustradas como zonas separadas de reformado y de recuperación, se ha de reconocer que el aparato de reformado por variación de temperatura puede comprender un único reactor, y además, que el aparato se puede integrar físicamente con el aparato de pila de combustible de óxido sólido.

20 Como se muestra en la Figura 1a, al comienzo de la primera etapa del ciclo, también denominada la etapa de reformado, la zona (1) de reformado está a una temperatura elevada, que oscila desde alrededor de 100° hasta alrededor de 1600°C, y la zona (7) de recuperación está a una temperatura más baja que la zona (1) de reformado. Se introduce una alimentación que contiene hidrocarburo vía un conducto (15), en un primer extremo (3) de la zona (1) de reformado, junto con vapor. El hidrocarburo puede ser cualquier material que sufra una reacción de reformado por vapor endotérmica, incluyendo metano, gases del petróleo, destilados del petróleo, queroseno, combustible de reactores, fuel oil, aceite de calentamiento, combustible diésel, gasóleo y gasolina. El material de alimentación también puede comprender alcoholes, tales como metanol, etanol y similares. Preferiblemente, el hidrocarburo será un material gaseoso, o uno que se vaporice rápidamente al introducirlo en la zona (1) de reformado. Preferiblemente, el vapor estará presente en proporción al hidrocarburo en una cantidad que dé como resultado una relación de vapor a carbono entre alrededor de 1 y alrededor de 3 (considerando solamente el carbono en el hidrocarburo, no el carbono en especies CO o CO₂ que puedan estar presentes).

Esta corriente de alimentación se calienta (es decir, recoge calor de) el lecho y se convierte sobre el catalizador en gas de síntesis. A medida que transcurre esta etapa, se crea un perfil de temperatura (23) basado en las propiedades de transferencia de calor del sistema. Este perfil de temperatura comprende típicamente un gradiente desde la temperatura más baja de la entrada del reformador, que oscila de 100-700°C, hasta la temperatura del lecho de reformado, que oscila desde alrededor de 800°C hasta alrededor de 1600°C. Cuando el lecho se diseña con una capacidad adecuada de transferencia de calor, como se describe aquí, este perfil tiene un gradiente de temperatura relativamente empinado, gradiente el cuál se moverá a lo largo de la zona (1) de reformado a medida que transcurra la etapa.

40 El gas de síntesis sale del lecho (1) de reformado a través de un segundo extremo (5) a una temperatura elevada y pasa a través de la zona (7) de recuperación, entrando a través de un primer extremo (11) y saliendo en un segundo extremo (9). La zona (7) de recuperación está inicialmente a una temperatura más baja que la zona (1) de reformado. A medida que el gas de síntesis pasa a través de la zona (7) de recuperación, el gas de síntesis se enfría hasta una temperatura que se aproxima a la temperatura de la zona sustancialmente en el segundo extremo (9), que es aproximadamente la misma temperatura que la alimentación de regeneración introducida durante la segunda etapa del ciclo vía el conducto (19) (es decir, a temperaturas que oscilan desde alrededor de 200°C hasta alrededor de 1.000°C, y preferiblemente desde alrededor de 400°C hasta alrededor de 600°C). A medida que el gas de síntesis es enfriado en la zona (7) de recuperación, se crea un gradiente (24) de temperatura y se mueve a lo largo de la zona (7) de recuperación durante esta etapa.

50 En el punto entre etapas, los gradientes de temperatura se han movido sustancialmente a lo largo de la zona (1) de reformado y la zona (7) de recuperación. Las zonas se dimensionan de manera que los gradientes se mueven a lo largo de ambas en tiempo comparable durante la etapa de reformado anterior. La zona (7) de recuperación está ahora a la temperatura elevada, y la zona (1) de reformado está a una temperatura baja; excepto para el gradiente de temperatura que sale cerca de las salidas de las zonas respectivas. La temperatura de la zona (1) de reformado cerca del extremo (3) de entrada se ha enfriado ahora hasta una temperatura que se aproxima a la temperatura de la alimentación de hidrocarburo que ha estado entrando vía el conducto (15) (es decir, a temperaturas que oscilan desde alrededor de 100°C hasta alrededor de 700°C, preferiblemente desde alrededor de 200° hasta alrededor de 600°C, y lo más preferible desde alrededor de 300°C hasta alrededor de 500°C).

En la práctica del reformado por variación de temperatura, hay medios alternativos para determinar el final de la etapa de reformado. Hacia el final de la etapa de reformado, la temperatura en el extremo (5) de la zona de reformado se reduce, y consecuentemente el comportamiento del reformado se deteriora por debajo de eficiencias de conversión aceptables. El comportamiento de reformado, como se usa aquí, se refiere a la conversión de hidrocarburos de la alimentación en componentes del gas de síntesis de H_2 , CO y CO_2 . La expresión porcentaje de conversión, como se usa aquí, se calcula como el porcentaje de conversión del carbono en especies hidrocarbonadas de la alimentación en especies de gas de síntesis de CO y CO_2 . La expresión hidrocarburos de productos sin convertir, como se usa aquí, se refiere a especies hidrocarbonadas del producto que no son componentes del gas de síntesis de H_2 , CO y CO_2 . Estos incluyen típicamente metano de producto, así como hidrocarburos de alimentación y los productos del craqueo de los hidrocarburos de alimentación. La etapa de reformado termina cuando el comportamiento de reformado se deteriora hasta un nivel que está por debajo de los límites aceptables. En la práctica, la optimización del proceso global de reformado y de utilización del gas de síntesis dictará un nivel deseado promediado en el tiempo de la conversión de reformado. Ese nivel promediado en el tiempo de la conversión de reformado es típicamente mayor que 80%, preferiblemente mayor que 90%, y lo más preferible mayor que 95%.

El punto en el tiempo en el que la etapa de reformado termina, y de este modo la duración de la etapa de reformado, se puede escoger (a) como una respuesta al comportamiento variable en el tiempo del reformador durante cada etapa de reformado; o (b) basándose en el comportamiento global (promediado en el tiempo) o el sistema; o (c) se fija como una duración constante de la etapa de reformado, o una combinación de los mismos. En la realización (a), al menos una característica de la operación se monitoriza, que está correlacionada con el comportamiento de reformado. Esta característica puede ser una composición, tal como CH_4 , H_2 , o CO , o, como alternativa, una temperatura, tal como la temperatura en el extremo (5) del lecho de reformado. En una realización de la presente invención, la etapa de reformado se termina cuando la temperatura en el extremo (5) del reformado ha disminuido hasta una temperatura preseleccionada entre alrededor de $700^\circ C$ y alrededor de $1200^\circ C$. En la realización (b), la duración de la etapa de reformado se ajusta basándose en una característica medida que refleja el comportamiento global (promediado en el tiempo) o el sistema. Esta puede ser una composición de producto media, tal como CH_4 , H_2 , o CO . En una realización alternativa de la presente invención, la duración de la etapa de reformado se ajusta basándose en la concentración promediada en el tiempo de CH_4 en el producto, usando estrategias de control conocidas en la técnica para acortar o alargar la duración de la etapa para lograr una cantidad diana predeterminada de CH_4 . En una alternativa preferida de esta realización, la cantidad diana de CH_4 se ajusta a una cantidad que representa entre alrededor de 1% y alrededor de 15% del carbono de la alimentación hidrocarbonada. En el caso (c), la duración de la etapa de reformado es de longitud fija, a un valor que se predetermina para que sea aceptable para la velocidad espacial de la operación. En una realización de la presente invención, la duración de la etapa de reformado se fija a una duración entre alrededor de 0,1 segundos y menos de alrededor de 60 segundos, y preferiblemente entre alrededor de 1,0 y 30 segundos.

Después de que el gas de síntesis se recoge vía un conducto (17) de salida en el segundo extremo (9) de la zona (7) de recuperación, comienza la segunda etapa del ciclo, también denominada la etapa de regeneración. La etapa de regeneración, ilustrada en la Figura 1b, transfiere calor desde el lecho (7) del recuperador al lecho (1) del reformador. Al hacerlo así, los gradientes 25 y 26 de temperatura se mueven a lo largo de los lechos similar a pero en direcciones opuestas a los gradientes 23 y 24 durante el reformado. En una realización preferida, se introduce un gas que contiene oxígeno y un combustible vía un conducto (19) en el segundo extremo (9) de la zona (7) de recuperación. Esta mezcla fluye a lo largo de la zona (7) de recuperación y se quema sustancialmente en la interfaz (13) de las dos zonas (1) y (7). La combustión se produce preferiblemente en una región próxima a la interfaz (13) de la zona (7) de recuperación y la zona (1) de reformado. La expresión "región próxima" significa, en la presente invención, la región de los lechos de TSR en la que la combustión de la etapa de regeneración logrará los dos objetivos siguientes: (a) el calentamiento de la forma de reformado, de manera que el extremo (5) de la zona de reformado está a una temperatura de al menos $800^\circ C$, y preferiblemente al menos $1000^\circ C$ al final de la etapa de regeneración; y (b) el enfriamiento de la zona de recuperación hasta un grado suficiente que pueda llevar a cabo su función de aceptar calor sensible al gas de síntesis en la etapa de reformado subsiguiente. Dependiendo de las realizaciones de regeneración específicas descritas aquí, la región próxima a la interfaz puede incluir de 0% a alrededor de 50% del volumen de la zona (7) de recuperación, y puede incluir de 0% a alrededor de 50% del volumen de la zona (1) de reformado. En una realización preferida de la presente invención, más del 90% de la combustión de la etapa de regeneración se produce en una región próxima a la interfaz, el volumen de cuya región incluye menos de alrededor de 20% del volumen de la zona (7) de recuperación y menos de alrededor de 20% del volumen de la zona (1) de reformado.

La localización de la combustión se puede fijar mediante la introducción de uno de los componentes de la combustión, por ejemplo el combustible, en o sustancialmente en la interfaz de las dos zonas (13), mientras que el otro componente, por ejemplo el gas que contiene oxígeno, se puede introducir en el primer extremo (9) de la zona (7) de recuperación. Como alternativa, las corrientes de combustible y de gas (19) que contiene oxígeno se pueden mezclar en el extremo abierto (9) de la zona (7) de recuperación y viajar a través de la zona y quemarse en la interfaz de las zonas (13). En esta realización, la localización de la combustión está controlada por una combinación de temperatura, tiempo, dinámica de fluidos y catálisis. El combustible y el oxígeno requieren convencionalmente un tiempo de autoignición dependiente de la temperatura para que se quemen. En una realización, el flujo de una

mezcla no combustible en una primera subetapa de regeneración ajustará el perfil de temperatura en la zona (7) de recuperación de manera que la zona no está suficientemente caliente para inflamarse hasta que la mezcla alcanza la interfaz de las dos zonas.

La presencia del catalizador en la zona de reformado también se puede usar para iniciar la combustión en esa localización, y se puede añadir y diseñar un espacio entre las zonas de reformado y de recuperación para estabilizar adicionalmente el proceso de combustión y confinar la combustión al área próxima a la interfaz descrita anteriormente. En todavía otra realización, la localización de la combustión se fija mediante diseño mecánico de la zona de recuperación. En este diseño, el combustible y el gas que contiene oxígeno viajan en canales separados (no mostrados), lo que evita la combustión hasta que las alimentaciones se combinan en la interfaz de las zonas (13). En esa localización, se pueden usar los portadores de llama (no mostrados) o un catalizador en la zona de reformado para iniciar la combustión.

La combustión del combustible y del gas que contiene oxígeno crea un gas de escape caliente que calienta la zona (1) de reformado a medida que el gas de escape viaja a través de esa zona. El gas de escape sale entonces a través del primer extremo de la zona (3) de reformado vía un conducto (27). La composición de la mezcla de gas que contiene oxígeno/combustible se ajusta para proporcionar la temperatura deseada de la zona de reformado. La composición, y por tanto la temperatura, se ajusta por medio de la proporción de porciones combustibles a no combustibles de la mezcla. Por ejemplo, los gases no combustibles, tales como H_2O , CO_2 , y N_2 , se pueden añadir a la mezcla para reducir la temperatura de combustión. En una realización preferida, los gases no combustibles se obtienen mediante uso de vapor, gas de escape, o aire sin oxígeno como un componente de la mezcla. Cuando el gas de escape caliente alcanza el gradiente de temperatura en el reformador, el gradiente se mueve más allá a lo largo del lecho. La temperatura de salida del gas de escape será sustancialmente igual a la temperatura de la zona (1) de reformado próxima al extremo (3) de entrada. Al comienzo de la etapa de regeneración, esta temperatura de salida será sustancialmente igual a la temperatura de entrada de la alimentación de reformado de la etapa de reformado precedente. A medida que transcurre la etapa de regeneración, esta temperatura de salida aumentará lentamente, y después rápidamente a medida que el gradiente de temperatura alcanza el extremo (3), y puede ser 50-500°C por encima de la temperatura de la alimentación de reformado en el final de la etapa.

La zona de reformado está ahora, una vez más, a las temperaturas de reformado adecuadas para el reformado catalítico.

En la práctica del reformado por variación de presión, hay medios alternativos para determinar el final de la etapa de regeneración. La etapa de regeneración termina cuando se ha suministrado suficiente calor o se ha transportado al lecho de reformado para permitir llevar a cabo la etapa de reformado. El punto en el tiempo en el que la etapa de regeneración se termina, y de este modo la duración de la etapa de regeneración, se puede escoger (a) como una respuesta al comportamiento variable en el tiempo del PSR durante cada etapa de regeneración; o (b) basándose en el comportamiento global (promediado en el tiempo) o el sistema; o (c) fijo como una duración constante de la etapa de regeneración. En la realización (a), alguna característica de la operación se monitoriza, que está relacionada con el comportamiento de la regeneración. Esta característica podría ser una composición tal como O_2 , CH_4 , H_2 , o CO , o podría ser una temperatura tal como la temperatura en el extremo (3) del lecho de reformado. En una realización de la presente invención, la etapa de regeneración termina cuando la temperatura en el extremo (3) del lecho de reformado ha aumentado hasta una temperatura preseleccionada entre alrededor de 200°C y alrededor de 800°C. En la realización (b), la duración de la etapa de regeneración se ajusta basándose en una característica medida que refleja el comportamiento global (promediado en el tiempo) del sistema. Esta característica puede ser una composición de producto media, tal como CH_4 , H_2 , o CO , o alguna otra medida del sistema. En una realización de la presente invención, la duración de la etapa de regeneración se ajusta basándose en la concentración promediada en el tiempo de CH_4 en el producto, usando estrategias de control conocidas en la técnica para acortar o alargar la duración para lograr la cantidad diana de CH_4 . En una realización preferida, la cantidad diana de CH_4 se ajusta a una cantidad que representa entre alrededor de 1% y alrededor de 15% del carbono de la alimentación hidrocarbonada. En la realización (c), la duración de la etapa de regeneración es de longitud fija, a un valor que se predetermina para que sea aceptable para la velocidad espacial de la operación. En una realización de la presente invención, la duración de la etapa de regeneración se fija a una duración entre alrededor de 0,1 segundos y alrededor de 60 segundos, y preferiblemente 1,0-30 segundos. En todos estos casos, pero particularmente en la realización (c) es preferible también ajustar los caudales de regeneración para incrementar o disminuir la cantidad de calor añadido al lecho durante la etapa - de manera similar a lo descrito con respecto al ajuste de la duración en la realización (b), anterior. En una realización adicional de la presente invención, la duración de la etapa de regeneración se fija a una duración entre alrededor de 1 segundo y alrededor de 60 segundos, y el caudal de regeneración se ajusta a lo largo del tiempo de manera que la concentración promediada en el tiempo de CH_4 en el producto de reformado se aproxima a una cantidad diana de CH_4 que se ajusta en una cantidad que representa entre alrededor de 1% y alrededor de 15% del carbono de la alimentación hidrocarbonada.

La velocidad espacial de un sistema se expresa típicamente en una base horaria como el caudal de gas volumétrico estándar de alimentación dividido entre el volumen total del lecho o lechos catalíticos, denominada como velocidad espacial horaria gaseosa, o "GHSV". La velocidad espacial también se puede definir en términos del componente de hidrocarburo de la alimentación. Según se define así, la GHSV para una alimentación de metano sería el caudal de gas volumétrico horario estándar de metano dividido entre el volumen del lecho. Como se usa aquí, la expresión

velocidad espacial, abreviada como $C_1\text{GHSV}$, se refiere a la velocidad espacial de cualquier alimentación de hidrocarburo puesta en una base de C_1 . Como tal, la velocidad de alimentación de hidrocarburo se calcula como una velocidad molar de alimentación de carbono, y la velocidad de volumen estándar calculada como si el carbono es una especie gaseosa. Por ejemplo, una alimentación de gasolina que tiene un número medio de carbonos de 7,0 que fluye a un caudal gaseoso de 1.000 NL/h en un lecho de 1,0 l se afirmaría que tiene una velocidad espacial de 7.000. Esta definición se basa en el flujo de alimentación durante la etapa de reformado, y en el que el volumen del lecho incluye todos los catalizadores y sólidos de transferencia de calor en las zonas de reformado y de recuperación.

En el reformado por variación de temperatura, la velocidad espacial, $C_1\text{GSHSV}$, oscila típicamente desde alrededor de 500 hasta alrededor de 150.000, preferiblemente desde alrededor de 1.000 hasta alrededor de 100.000, y lo más preferible desde alrededor de 2.000 hasta alrededor de 50.000.

En una realización preferida, el reformado por variación de temperatura se realiza en condiciones de empaquetamiento del lecho y de velocidad espacial que proporcionan velocidades adecuadas de transferencia de calor, como se caracteriza por el parámetro de transferencia de calor, ΔT_{HT} , de entre alrededor de 0,1°C a alrededor de 500°C, y más preferiblemente entre alrededor de 0,5°C y 40°C. El parámetro ΔT_{HT} , es la relación de la velocidad de transferencia de calor volumétrica promediada para el lecho que es necesaria para el reformado, H , al coeficiente de transferencia de calor volumétrico del lecho, h_v . La velocidad de transferencia de calor volumétrica que es necesaria para el reformado se calcula como el producto de la velocidad espacial con el calor de reformado (en una base de calor por volumen de C_1). Por ejemplo, $H = 4,9 \text{ cal/cc/s} = 2,2 \text{ cal/cc} \cdot 8000 \text{ h}^{-1} / 3600 \text{ s/h}$, en la que 2,2 cal/cc es el calor de reformado de metano por volumen estándar de metano, 8000 es la $C_1\text{GHSV}$ del metano, y 1 cal es igual a 4,19 kJ. Cuando la duración de las etapas de reformado y de regeneración son comparables, el valor de H será comparable en las dos etapas. El coeficiente de transferencia de calor volumétrico del lecho, h_v , cuya determinación es conocida en la técnica, y se calcula típicamente como el producto de un coeficiente a base de área (por ejemplo, $\text{cal/cm}^2\text{s}^\circ\text{C}$) y un área superficial específica para la transferencia de calor (a_v , por ejemplo cm^2/cm^3), se denomina a menudo como el área humedecida del empaquetamiento.

TSR se lleva a cabo típicamente a presiones que oscilan desde alrededor de cero hasta alrededor de veinte atmósferas. La operación cíclica de TSR da como resultado una diferencia temporal, preferiblemente aislamiento temporal, entre el ciclo de reformado y el ciclo de regeneración. Esto permite la operación de la etapa de reformado a una presión diferente de la etapa de regeneración. En una realización preferida, la etapa de reformado se prefiere a presiones que oscilan desde alrededor de cero hasta alrededor de cinco atmósferas, y la etapa de regeneración se lleva a cabo a una presión que oscila desde alrededor de cero hasta alrededor de cuatro atmósferas. También se refiere llevar a cabo la etapa de reformado a una presión mayor que la etapa de regeneración, con el diferencial de presión entre las dos etapas preferiblemente menor que cinco atmósferas, y más preferiblemente menor que una atmósfera. El uso de una mayor presión puede ser ventajoso, por ejemplo, cuando el sistema de TSR de pila de combustible se acopla con una turbina u otro medio de generación de energía.

El material de empaquetamiento del lecho se selecciona de manera que sus características de transferencia de calor permiten una elevada velocidad espacial. Es conocida en la técnica que el empaquetamiento del lecho se puede caracterizar por el coeficiente de transferencia de calor (h) y se puede caracterizar por la superficie específica de transferencia de calor (denominada a menudo como área humedecida, a_v). Las correlaciones de estos parámetros, basándose en propiedades de gases y de sólidos, son bien conocidas. El producto de estos dos parámetros es el coeficiente de transferencia de calor del lecho en una base en volumen del lecho:

Coeficiente de transferencia de calor volumétrico:

$$h_v = \frac{BTU}{(ft^3 \text{ Lecho})(^\circ F)(s)} \text{ o } \frac{kcal}{(L \text{ Lecho})(^\circ C)(s)}$$

(1 kcal = 4,19 kJ)

Los coeficientes de transferencia de calor son sensibles a una variedad de propiedades gaseosas, incluyendo el caudal y la composición. Los coeficientes son típicamente mayores durante el reformado debido a que el hidrógeno en el gas tiene una conductividad térmica muy elevada. Los coeficientes aumentan típicamente al incrementar el tamaño característico del empaquetamiento (por ejemplo, por tanto los lechos de 1/8 (0,3175 cm) tendrán un h_v mayor que los lechos de 1/2 (1,27 cm)).

La determinación del calor de reformado de los hidrocarburos es bien conocido, y se puede expresar en una base de unidades de calor por volumen estándar de hidrocarburo gaseoso. El requisito de transferencia térmica para este sistema TSR se puede expresar como el producto de calor volumétrico de reformado por la GHSV de la alimentación.

Los requisitos de transferencia térmica volumétrica del sistema se expresan como:

$$H = \frac{GHSV \cdot \Delta H_{REF}}{3600 \text{ s/h}} = \frac{BTU}{(\text{ft}^3 \text{ Lecho})(\text{s})} \text{ o } \frac{kcal}{(L \text{ Lecho})(\text{s})}$$

(1 kcal = 4,19 kJ)

En esta ecuación, GHSV y ΔH_{REF} tienen unidades sustancialmente idénticas de cantidad de alimentación. De este modo, si las unidades de GHSV son NL/h de C_1 por L de lecho, entonces las unidades de ΔH_{REF} son calor de reacción por NL de C_1 .

También se usa aquí una delta temperatura de transferencia de calor para caracterizar el sistema de TSR, como se enseña aquí. ΔT_{HT} se define aquí como la relación de requisito de transferencia de calor volumétrica a coeficiente de transferencia de calor volumétrico.

Transferencia de calor característica $\Delta T_{HT} = H/h_v$.

Esta ΔT_{HT} característica describe el balance entre el suministro y la demanda de transferencia térmica. Como se usa aquí, la ΔT_{HT} se calcula usando coeficientes de transferencia de calor basados en condiciones de regeneración típicas. La ΔT_{HT} característica es un parámetro de diseño para la presente realización. El empaquetamiento o la velocidad espacial se pueden escoger para satisfacer requisitos de ΔT_{HT} características de esta invención.

ΔT_{HT} para la presente invención está entre alrededor de 0,1°C y alrededor de 500°C. Más preferiblemente, la ΔT característica está entre alrededor de 0,5°C y 40°C. Por ejemplo, si un empaquetamiento tiene un coeficiente de transferencia de calor de 10 BTU/ft³s°F, (1,49.10⁻⁴ J/m³.s), entonces, dado un calor de reformado de metano de 248 BTU/sc/scf (9258 kJ/m²), la C_1 GHSV alcanzable a una ΔT_{HT} característica de 40°C sería ~1,5 x 10⁴ h⁻¹. Dados los materiales de empaquetamiento de lecho que se conocen actualmente en la técnica, incluyendo el empaquetamiento en partículas, y monolitos de espuma y de panal de abeja, la presente invención se puede operar a una eficiencia elevada a una velocidad espacial de hasta alrededor de 100.000 h⁻¹.

En una realización preferida, el material de empaquetamiento del lecho tendrá varias características. Debe tener la capacidad para alternar repetidamente entre temperaturas altas (por ejemplo, ≥ 1000°C) y bajas (por ejemplo, ≤ 600°C), proporcionar un área humedecida elevada (por ejemplo, ≥ 6 cm⁻¹) y un coeficiente de transferencia de calor volumétrico (por ejemplo, ≥ 0,02 cal/cm³s°C (0,08 J/cm³.s°C), preferiblemente ≥ 0,05 cal/cm³s°C (0,21 J/cm³.s°C) y muy preferiblemente ≥ 0,10 cal/cm³s°C (0,42 J/cm³.s°C), tener una baja resistencia al flujo (es decir, baja caída de presión), tener una temperatura de operación consistente con las temperaturas más elevadas encontradas durante la regeneración, y tener una resistencia elevada al choque térmico. Además, se prefiere que el material tenga una elevada capacidad calorífica másica (por ejemplo, ≥ 0,10 cal/cm³.°C (0,42 J/cm³.s°C) y preferiblemente ≥ 0,20 cal/cm³.°C (0,84 J/cm³.s°C). Adicionalmente, el material de empaquetamiento del lecho proporcionará apoyo suficiente para el catalizador de reformado en el lecho de reformado. Estos requisitos se satisfacen mediante el control de la forma, tamaño y composición de los materiales de empaquetamiento del lecho.

El tamaño y forma del material de empaquetamiento del lecho impactan en la capacidad de transferencia de calor y resistencia al flujo de los lechos. Esto es debido a que la forma y el tamaño del empaquetamiento influyen sobre cómo fluye el fluido a través del empaquetamiento, incluyendo el tamaño y turbulencia en las capas límite del fluido que son la resistencia principal a la transferencia de calor, masa y momento entre el fluido y el sólido. Además, el tamaño de los materiales también es impacta sobre la resistencia al choque térmico del lecho, debido a que las estructuras más grandes son susceptibles típicamente al choque térmico. La forma impacta sobre la capacidad térmica del lecho a través de su relación con el volumen vacío del lecho. El diseño de formas de empaquetamiento ventajosas para lograr estos aspectos de la invención es bien conocido en la técnica.

Los ejemplos de materiales de empaquetamiento incluyen monolitos de panal de abeja y monolitos de flujo filtrante, que tienen canales lineales para minimizar la caída de presión y permitir una mayor longitud del reactor. Los monolitos de panal de abeja preferidos para la presente invención tendrán densidades de canales que oscilan desde alrededor de 100 canales/in² a alrededor de 3200 canales/in² (15-500 canales/cm²). En una realización alternativa, se puede emplear un empaquetamiento más tortuoso, tales como monolitos de espuma y lechos empaquetados. Los monolitos de espuma preferidos para la presente invención tendrán densidades de poros que oscilan desde alrededor de 10 ppi (poros por pulgada) hasta alrededor de 100 ppi (es decir, 4-40 poros/cm). Los lechos empaquetados preferidos para la presente invención tendrán un empaquetamiento con un área de superficie humedecida que oscila desde alrededor de 180 ft⁻¹ hasta alrededor de 3000 ft⁻¹ (es decir, 6-100 cm⁻¹).

La composición del material de empaquetamiento del lecho se selecciona para la temperatura de operación y la resistencia a choque térmico. La resistencia a choque térmico es generalmente más grande para materiales que tienen bajos coeficientes de expansión térmica, debido a que el cambio de tamaño inducido por la temperatura es lo que estresa a un componente cuando las temperaturas están cambiando durante la realización del ciclo. Se prefieren materiales cerámicos que son resistentes a las temperaturas de combustión y a choque térmico. Se

prefieren materiales de cordierita (silicatos de magnesio y aluminio) por sus coeficientes muy bajos de expansión térmica. Los materiales preferidos de construcción adicionales incluyen arcillas de silicato de aluminio, tales como caolín, arcilla de silicato de aluminio mezclada con alúmina, o arcilla de silicato de aluminio y alúmina mezclada con sílice y opcionalmente zeolitas. Otros materiales de construcción adecuados incluyen mullita, alúmina, sílice-alúmina, circonia, y generalmente cualesquiera materiales de óxido inorgánico u otros materiales estables a al menos 1000°C. Los materiales se pueden usar solos o en combinación, y pueden tener estabilizadas sus estructuras, por ejemplo mediante el uso de aditivos de tierras raras. Los materiales de empaquetamiento del lecho de la zona de regeneración pueden ser los mismos o diferentes de los materiales de empaquetamiento de la zona de reformado.

La configuración de los lechos en las zonas de reformado y de recuperación puede tomar las muchas formas que son conocidas en la técnica. Las configuraciones aceptables incluyen lechos horizontales, lechos verticales, lechos radiales, y lechos coanulares. El empaquetamiento puede tener un diseño monolítico o en partículas. El empaquetamiento en partículas se puede fluidizar durante algunas etapas de la presente invención. En una realización preferida, el empaquetamiento del lecho se mantiene en una disposición fija.

Los catalizadores del reformado adecuados incluyen componentes nobles, de transición y del Grupo VIII, así como Ag, Ce, Cu, La, Mo, Mg, Sn, Ti, Y, y Zn, o sus combinaciones, así como otros materiales metálicos o no metálicos añadidos para estabilizar y/o potencia el comportamiento catalítico. Como se usa aquí, el término componente se refiere a un metal u óxido metálico del mismo. Los sistemas catalíticos preferidos incluyen Ni, NiO, Rh, Pt, y sus combinaciones. Estos materiales se pueden depositar o revestir sobre, o en, soportes catalíticos bien conocidos en la técnica.

La Figura 2 ilustra una realización del reformado por variación de temperatura, que ilustra en forma de diagrama el proceso cíclico de reformado y de regeneración. En esta realización, se usan simultáneamente dos sistemas de lecho de reformado por oscilación de temperatura, de manera que un sistema es el reformado mientras que el otro es la regeneración. El uso de múltiples lechos puede proporcionar un flujo sustancialmente continuo de producto reformado, a pesar de la operación cíclica de cada lecho. En la Figura 2, un primer lecho (220) se conecta en la etapa de regeneración, mientras que un segundo lecho (230) está conectado en la etapa de reformado. Cada lecho (220 y 230) incluye zonas tanto de reformado como de recuperación. En esta realización, se usan varios conjuntos de válvulas para controlar las diversas corrientes que fluyen hacia y desde los lechos. Un primer conjunto de válvulas (257 y 259) controla el flujo de alimentación de hidrocarburo y alimentación de vapor a los lechos, mientras que un segundo conjunto de válvulas (252 y 254) controlan el flujo del producto de la etapa de reformado que sale de las zonas de recuperación. El tercer conjunto de válvulas (251 y 253) regula el flujo de gas que contiene oxígeno/combustible y gas no combustible opcional a los lechos, y el cuarto conjunto de válvulas (256 y 258) controla el flujo de gas de escape que sale de la zona de reformado.

En funcionamiento, cuando las válvulas (251), (254), (256), y (259) están abiertas, las válvulas (252), (253), (257) y (258) están cerradas. Con estos estados de válvulas, el gas que contiene oxígeno y el combustible (219) entran al lecho (220) a través de la válvula (251), mientras que el gas de escape (227) sale del lecho (220) a través de la válvula (256). Concurrentemente, la alimentación de hidrocarburo y de vapor (215) entra en el segundo lecho (230) a través de la válvula (259), mientras que el producto de reformado (217) sale de este lecho (230) a través de la válvula (254). Al final de esta etapa, las válvulas (252), (253), (257) y (259) están ahora abiertas, y las válvulas (251), (254), (256) y (258) están ahora cerradas, y el ciclo se invierte, reformando el primer lecho (220) la alimentación, y regenerando el segundo lecho (230) el calor.

La Figura 3 ilustra en forma de diagrama el proceso de reformado por variación de temperatura descrita anteriormente para suministrar un combustible de hidrógeno a una pila de combustible de óxido sólido. La unidad de TSR (300) puede incluir un único lecho, o, preferiblemente, múltiples lechos. En la realización opcional de múltiples lechos, los controles de válvulas y de flujo están contenidos en la unidad (300) y no están ilustrados en esta Figura. Su forma y función son como se describen anteriormente en referencia a la Figura 2. Haciendo referencia a la Figura 3, se suministra una alimentación (301) que contiene un hidrocarburo, tal como gasolina, y vapor (305) a la zona de reformado del reactor de TSR (300). Los gases de la alimentación que contiene hidrocarburo y el vapor se convierten en un gas de síntesis usando el proceso de reformado por variación de temperatura descrito previamente. El gas de síntesis (302) generalmente comprende CO, CO₂, H₂, H₂O y gases de hidrocarburos residuales. Las temperaturas del gas de síntesis producido por TSR oscilan desde alrededor de 200°C hasta alrededor de 800°C, y preferiblemente desde alrededor de 300°C hasta alrededor de 600°C. La presión de salida de gas de síntesis producido por TSR oscila desde alrededor de cero (0) atmósferas manométricas hasta alrededor de veinticinco (25) atmósferas, y preferiblemente desde alrededor de cero (0) atmósferas hasta alrededor de cinco (5) atmósferas manométricas de presión.

El gas de síntesis (302) que contiene hidrógeno se alimenta al ánodo de la pila de combustible. En una realización preferida, la SOFC, y en particular la región anódica de la pila, funciona a temperaturas elevadas, típicamente desde alrededor de 600°C hasta alrededor de 1200°C. El gas de síntesis (302) sufre un reformado adicional de CO e hidrocarburo residual en la región anódica de la SOFC para enriquecer adicionalmente el contenido de hidrógeno del combustible. El gas de síntesis enriquecido en hidrógeno es suministrado al ánodo de la pila de combustible, en el que su contenido de hidrógeno sirve como combustible para la reacción electroquímica descrita aquí para generar

electricidad. La expresión enriquecido en hidrógeno significa un gas de síntesis que tiene un contenido adicional de hidrógeno, que en esta realización es producido por el reformado adicional de vapor y CO, CO₂, hidrocarburos residuales, o sus mezclas, que aparecen en la región anódica de la SOFC. El gas (306) que contiene oxígeno, típicamente suministrado como aire, se alimenta al cátodo de la SOFC (310). El gas de síntesis enriquecida en hidrógeno "alimenta" de combustible a la reacción electroquímica de SOFC. Los iones oxígeno de SOFC son transportados a lo largo del electrolito denso, para combinarse con protones en el ánodo. Puesto que el ión oxígeno cargado negativamente se combina con hidrógeno para producir H₂O, los iones oxígeno en el ánodo suministran electrones que regresan a través de la carga externa al cátodo deficiente en electrones. El efluente del ánodo, (303), comprende CO, CO₂, agua (o vapor) producida en la reacción, junto con cualquier hidrógeno residual no consumido por la pila de combustible. En una realización preferida, el contenido de combustible residual de esta corriente efluente se usa para alimentar con combustible al proceso de regeneración de TSR descrito aquí anteriormente. En consecuencia, la corriente efluente (303) se divide en al menos dos corrientes (304) y (305), en las que la corriente (304) comprende combustible suficiente para lograr la etapa de combustión de la etapa de regeneración de TSR como se describe anteriormente, y la corriente (305) incluye suficiente contenido de agua para suministrar vapor de reformado al proceso de TSR.

En una realización preferida, el efluente (307) del cátodo se utiliza para el proceso de regeneración de TSR, siendo el aire introducido en el cátodo suficiente para suministrar el requisito de oxígeno del cátodo de SOFC, y sirve como el oxidante en el ciclo de regeneración para TSR como se describe anteriormente. Típicamente, el suministro (306) que contiene oxígeno comprende un gas que tiene una estequiometría de oxígeno de alrededor de 1,2 a 2,0, y preferiblemente 1,2 a 1,5 en el cátodo de SOFC (es decir, alrededor de 20% a alrededor de 100% en exceso de oxígeno suministrado en el cátodo).

Aunque ilustrado como separados físicamente, en una realización preferida TSR (300) y la SOFC (310) comprenden un aparato físicamente integrado. Las ventajas del aparato integrado incluyen una integración térmica mejorada, reducción o eliminación de medios de recogida y de almacenamiento de agua líquida, y un calentamiento inicial rápido de la SOFC hasta una temperatura de funcionamiento adecuada. En un sistema físicamente integrado, las entradas y salidas del reactor de TSR y la SOFC están acopadas directamente con el uso de ningún proceso distinto del intercambio de calor entre estas corrientes. La fuente de oxígeno para el TSR es suministrada por el gas residual del cátodo (corriente 307). El efluente del reformado de TSR se usa directamente, sin procesamiento adicional, por el ánodo de SOFC. El efluente anódico (303) se usa directamente como la fuente de vapor (305) del reformador, y como la fuente de combustible (304) para la etapa de regeneración de TSR. Cuando los dos procesos están integrados así, no se necesitan procesos intermedios distintos del intercambio de calor opcional. Esto evita la complejidad de otros procesos, tales como la condensación de agua, el desplazamiento del gas de agua, la separación de hidrógeno, o la eliminación de monóxido de carbono. La Figura 3 ilustra una de tales realizaciones de un TSR-SOFC acoplados directamente, no mostrándose el intercambio de calor opcional. La integración física de los procesos da como resultado que las unidades estén colocadas en el mismo sistema aislado térmicamente, minimizando el tamaño de tuberías auxiliares, componentes de aislamiento y otros componentes. En esta realización, los procesos de TSR se realizan a alrededor de la misma presión que la SOFC.

Ejemplo 1

El siguiente ejemplo se incluye para ilustrar mejor aspectos de la presente invención. Se usó una cantidad de metano como una alimentación al sistema integrado de TSR/SOFC ilustrado en la Figura 3. Los resultados mostrados son para alimentación de metano alrededor de 8000 C1GHSV y un tiempo de ciclo de TSR de 3 segundos. La relación de vapor/carbono en el lado de reformado es alrededor de 1,5. La utilización de hidrógeno en el apilamiento de la pila de combustible es alrededor de 0,8, la utilización de CO es alrededor de 0,39. En operaciones típicas, la utilización de hidrógeno, y la velocidad de reacción relativa/utilización de H₂ y CO variarán con la química de la membrana de tipo de pila de combustible, la temperatura y otros parámetros de la pila. La división de la corriente (303) es alrededor de 53% en (305) y alrededor de 47% en (104). En la siguiente Tabla 1 se identifican los parámetros de operación y de proceso claves.

TABLA 1

Corriente gmoles	301 Ref-Fd	302 Ref-salida	303 SOFC-salida	FC-H2-rx	305 Rfm-Rcy	304 Rgn-Combustible	307 Efluente Catódico	308 Efluente Regen
Temp C	500	542	527					504
P AtmGa	0,5	0,3	0,2		0,2	0,2	0,2	0,1
CH ₄	4,07	0,12	0,12	0	0,05	0,07		0

H ₂ O	0	2,73	13,05	0	6,19	6,86		8,46
H ₂	0	12,9	2,58	12,73	1,22	1,36		0
CO	0	6,13	3,72	0	1,76	1,96		0
CO ₂	0	1,41	3,83	0	1,82	2,01		3,97
N ₂	0	0,15	0,15	0	0,07	0,08	30,75	30,73
O ₂	0	0	0	0	0	0	1,79	0,01
(en moles)								
	4,07	23,44	23,45	12,73		12,34	32,54	43,17

En ciertas condiciones de funcionamiento de la pila de combustible, el contenido de agua de la corriente efluente anódica puede ser insuficiente para satisfacer las necesidades de agua del TSR u otros requisitos del reformado del sistema. Se puede añadir agua de "constitución" adicional (309) como se ilustra por las líneas discontinuas de (305); sin embargo, en una realización preferida de la invención, se utiliza un condensador opcional y un depósito de agua (311) para recoger y almacenar agua del efluente (308) de regeneración de TSR. Esta agua se puede inyectar en el ciclo del reformador de TSR junto con el combustible (301) y el combustible residual efluente anódico (305), según se requiera.

Una realización alternativa de la presente invención se ilustra en la Figura 4. La realización ilustrada en esta figura puede ser ventajosa cuando el efluente anódico de SOFC no contiene combustible adecuado para suministrar efectivamente la regeneración para TSR como se describe aquí anteriormente. En esta realización, el efluente del reformador de TSR (402) se divide entre el suministro de gas combustible (404) enriquecido con hidrógeno al ánodo de la SOFC, y el suministro de una cantidad suficiente de combustible (403) para la regeneración de TSR. Un escape anódico (405), que comprende CO residual, CO₂, agua producida, y cualquier combustible residual no consumido por la SOFC, se devuelve a la zona de reformado como alimentación a la etapa de reformado de TSR como se describe anteriormente.

Como se describe con respecto a la Figura 3, el gas (406) que contiene oxígeno, típicamente suministrado como aire, se alimenta al cátodo de la SOFC. En una realización preferida, el efluente catódico (407) se utiliza para el proceso de regeneración de TSR, siendo suficiente el suministro (406) que contiene oxígeno, introducido en el cátodo, para suministrar la necesidad de oxígeno del cátodo de SOFC y servir como el oxidante en el ciclo de regeneración de TSR.

Como se describe con respecto a la realización ilustrada en la Figura 3, un medio de condensación de agua y un depósito (411) se pueden usar opcionalmente para capturar y almacenar agua producida procedente del efluente (408) de la regeneración de TSR, y suministrar o suplementar los requisitos de agua (vapor) del TSR (409).

En la Figura 5 se muestra una realización alternativa de la presente invención, que utiliza el sistema de pila de combustible con TSR ilustrado la Figura 3 y descrito hasta ahora, en combinación con medios de generación de energía adicionales, típicamente turbinas. Haciendo referencia a la Figura, la etapa de reformado de TSR (500) se alimenta con corrientes que contienen hidrocarburo (501) y vapor (505); el efluente del reformado (507) se alimenta al ánodo de SOFC (510); el cátodo de SOFC se alimenta con aire (506); el efluente catódico (502) se alimenta a la etapa de regeneración de TSR; el efluente anódico de SOFC (503) se usa para combustible (504) de regeneración, todo como se describe previamente con respecto a la Figura 3. En esta realización, se genera energía adicional a partir del calor de deshecho del sistema de TSR-SOFC. El vapor (505) se genera usando calor de deshecho de SOFC. En una realización, ilustrada en la Figura 5, el calor de deshecho se recoge enfriando los efluentes anódico y catódico en calderas de vapor (527,528), respectivamente, dando como resultado un vapor (505) del proceso. Otras realizaciones (no mostradas) pueden recoger calor directamente de la SOFC. La combinación de un compresor (515) y un expansor (516) se usa para presurizar aire (514) en la alimentación catódica (506) y generar energía (518) del efluente (508) del regenerador, ya que se despresuriza para convertirse en gas de escape (517). Se puede añadir vapor sobrante (505), más allá de lo que se necesita para el reformado, al efluente (508) del regenerador para incrementar la energía del expansor.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir energía eléctrica, que comprende:

(a) reformar una alimentación que contiene hidrocarburo con vapor en un proceso cíclico de reformado y regeneración que comprende:

- 5 i. introducir la alimentación y el vapor a través de una primera zona de un reactor - contiene material de empaquetamiento de lecho y un catalizador de reformado a una velocidad espacial C_1GHSV de al menos 500 hr^{-1} en condiciones de reformado en las que C_1GHSV es la velocidad espacial del combustible de hidrocarburo en una base de un carbono;
- 10 ii. hacer pasar al menos una porción del producto de la etapa i a través de una segunda zona del reactor que contiene material de empaquetamiento de lecho, y transferir calor desde el producto al material de empaquetamiento;
- 15 iii. eliminar sustancialmente todo el producto de la segunda zona, comprendiendo dicho producto un gas de síntesis enriquecido en hidrógeno,
- iv. introducir un gas que contiene oxígeno en la segunda zona, y quemar el gas y un combustible en una región próxima a una interfaz entre la zona primera y segunda para producir calor y un producto de combustión, y transferir calor de la combustión al material de empaquetamiento de lecho de la primera zona,
- v. eliminar sustancialmente todo el producto de combustión de la primera zona;

20 (b) suministrar dicho producto de reformado de la etapa iii a un ánodo de una pila de combustible de óxido sólido para producir electricidad.

2. El método de la reivindicación 1, en el que el aparato del proceso de reformado cíclico y la pila de combustible de óxido sólido están contenidos en conjunto.

3. El método de la reivindicación 1, en el que el proceso cíclico tiene una temperatura delta de transferencia de calor característica, ΔT_{HT} , que oscila desde alrededor de $0,1^\circ\text{C}$ hasta alrededor de 500°C , en el que ΔT_{HT} , es la relación de requisito de transferencia de calor volumétrico a coeficiente de transferencia de calor volumétrico.

4. El método de la reivindicación 1, en el que ΔT_{HT} , oscila desde alrededor de $0,5^\circ\text{C}$ hasta alrededor de 40°C .

5. El método de la reivindicación 1, en el que la velocidad espacial oscila desde alrededor de 1.000 hasta alrededor de 100.000 hr^{-1} .

6. El método de la reivindicación 5, en el que la velocidad espacial oscila desde alrededor de 2.000 hasta alrededor de 50.000 hr^{-1} .

7. El método de la reivindicación 5, en el que el material de empaquetamiento del lecho del reactor tiene un coeficiente de transferencia de calor volumétrico mayor que alrededor de $0,05 \text{ cal/cm}^3\text{s}^\circ\text{C}$.

8. El método de la reivindicación 7, en el que el material de empaquetamiento es un monolito de panel de abeja que tiene densidades de canal que oscilan desde alrededor de 15 canales/ cm^2 hasta alrededor de 500 canales/ cm^2 .

9. El método de la reivindicación 5, en el que el material de empaquetamiento proporciona un área humedecida mayor que alrededor de $6 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$.

10. El método de la reivindicación 5, en el que los materiales de empaquetamiento de dicha primera zona o dicha segunda zona, o ambas, están compuestos de un material seleccionado de silicatos de magnesio y aluminio estabilizados o no estabilizados, arcillas de silicato de aluminio, mullita, alúmina, sílice-alúmina, circonia, y sus mezclas.

11. El método de la reivindicación 1, en el que el catalizador se selecciona del grupo que consiste en componentes de metal noble, componentes metálicos del Grupo VIII, Ag, Ce, Cu, La, Mo, Mg, Sn, Ti, Y, y Zn.

12. El método de la reivindicación 1, en el que la alimentación que contiene hidrocarburo con vapor tiene una temperatura de entrada que oscila desde alrededor de 20°C hasta alrededor de 1000°C .

13. El método de la reivindicación 12, en el que la alimentación que contiene hidrocarburo con vapor tiene una temperatura de entrada que oscila desde alrededor de 200°C hasta alrededor de 600°C .

14. El método de la reivindicación 1, en el que las condiciones de reformado comprenden un catalizador de reformado que tiene al menos una porción del mismo calentada hasta una temperatura de alrededor de 700°C a alrededor de 2000°C .

15. El método de la reivindicación 1, en el que el efluente catódico de la pila de combustible suministra al menos una porción del combustible y del gas que contiene oxígeno a la etapa iv del proceso.

16. El método de la reivindicación 15, en el que el efluente anódico de la pila de combustible suministra al menos una porción del vapor de la etapa i del proceso.

5 17. El método de la reivindicación 15, en el que el efluente catódico suministra al menos una porción del gas que contiene oxígeno a la región próxima a la interfaz entre la zona primera y segunda para la etapa iv del proceso.

18. El método de la reivindicación 2, en el que la etapa b se caracteriza además por suministrar un producto de reformado que comprende hidrógeno, CO, CO₂, hidrocarburos, y una corriente a un ánodo de pila de combustible a una temperatura mayor que alrededor de 200°C, con lo que el producto de reformado se reforma adicionalmente para suministrar un gas de síntesis enriquecido en hidrógeno al ánodo de la pila de combustible.

10 19. El método de la reivindicación 1, en el que el combustible de la etapa iv del proceso es suministrado por al menos una porción del gas de síntesis de la etapa iii del proceso.

20. El método de la reivindicación 1, que incluye:

15 medir la temperatura en o sustancialmente en la interfaz entre dichas zonas primera y segunda y, al alcanzar una primera temperatura predeterminada, el gas que contiene oxígeno se introduce en dicha segunda zona;

y medir la temperatura a alrededor del primer extremo de dicha primera zona y, al alcanzar una segunda temperatura predeterminada, la alimentación que contiene hidrocarburo y la alimentación de vapor se introducen a dicho primer extremo de dicha primera zona.

20 21. El método de la reivindicación 1, que incluye:

medir la temperatura a alrededor de la interfaz entre dichas zonas primera y segunda y, al alcanzar una temperatura predeterminada, se comienza la etapa de regeneración (iv), y

medir la temperatura a alrededor del primer extremo de dicha primera zona y, al alcanzar una segunda temperatura predeterminada, se comienzan las etapas de reformado y de recuperación (i), (ii), y (iii).

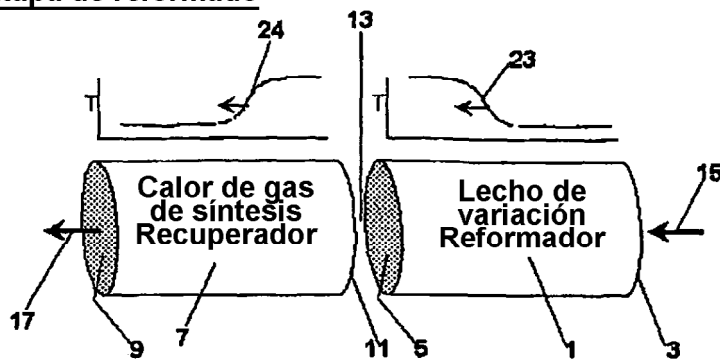
25 22. El método de la reivindicación 1, en el que se hacen funcionar simultáneamente dos o más reactores, de manera que las etapas i, ii y iii están en progreso en al menos un reactor mientras que las etapas iv y v están en progreso en al menos algún otro reactor que proporciona una corriente sustancialmente ininterrumpida de producto de reformado a la pila de combustible.

30 23. El método de la reivindicación 1, en el que el efluente del proceso de regeneración alimenta a una turbina para producir electricidad.

Figura 1

Etapa de reformado

Figura 1(a)



Etapa de regeneración

Figura 1(b)

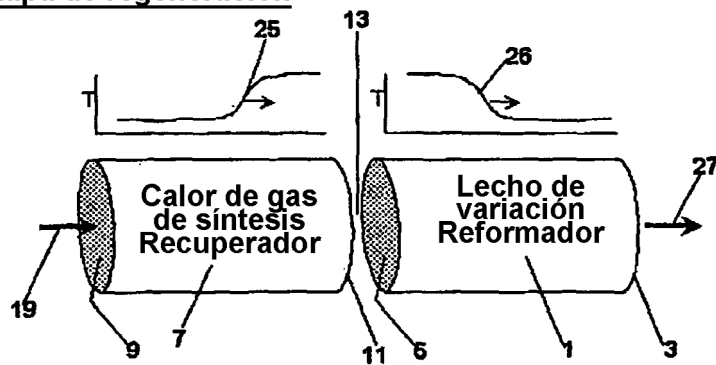


Figura 2

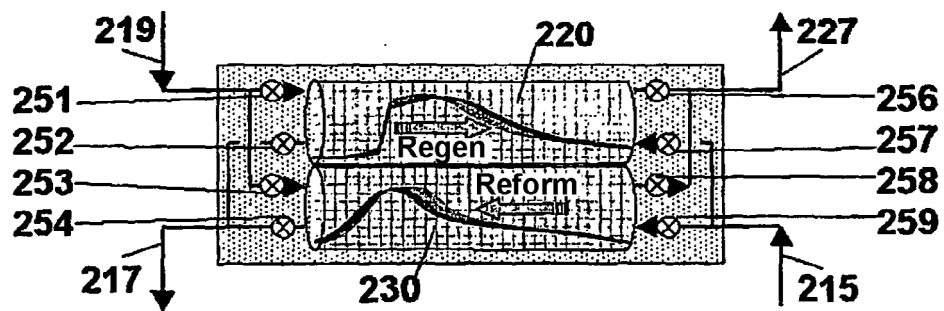


Figura 3

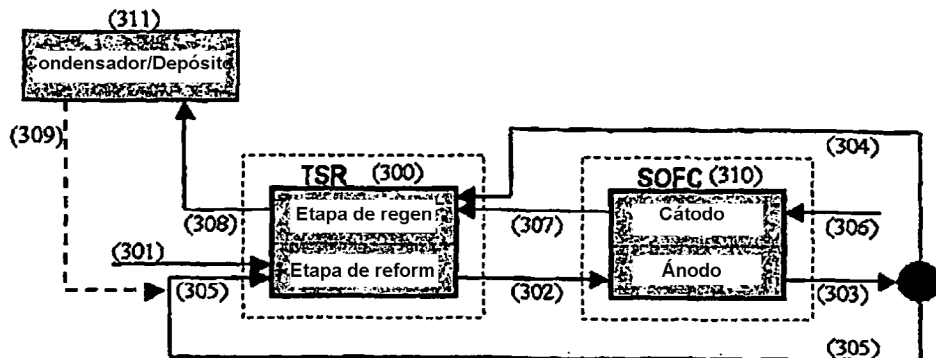


Figura 4

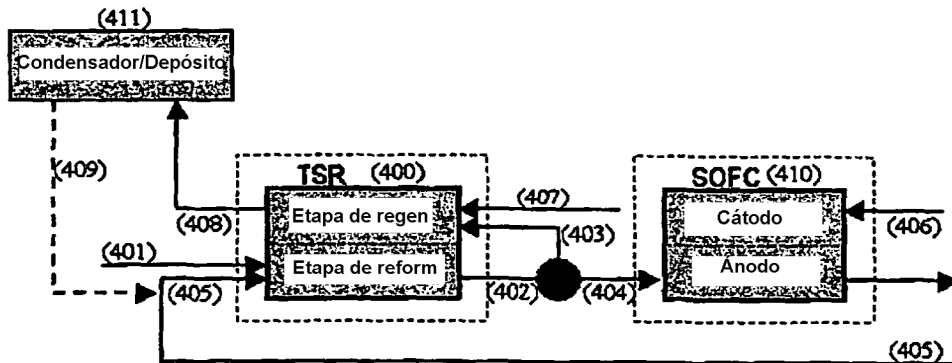


Figura 5

