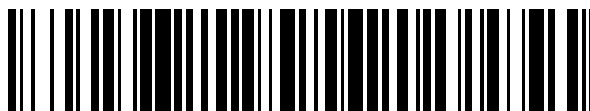


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 202**

51 Int. Cl.:
C01B 3/38 (2006.01)
C01B 3/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06012910 .3**
96 Fecha de presentación: **22.06.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1736438**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.12.2006**

54 Título: **Utilización de óxidos metálicos complejos en la generación autotérmica de hidrógeno**

30 Prioridad:
24.06.2005 US 165720

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.06.2012

73 Titular/es:
**UNIVERSITY OF SOUTH CAROLINA
OSBORNE ADMINISTRATION BUILDING
COLUMBIA, SC 29208, US**

72 Inventor/es:
**Pez, Guido Peter;
Zhang, Baolong y
zur Loye, Hans-Conrad**

74 Agente/Representante:
Durán Moya, Luis Alfonso

ES 2 382 202 T3

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).

DESCRIPCIÓN

Utilización de óxidos metálicos complejos en la generación autotérmica de hidrógeno

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La producción de volúmenes de hidrógeno a escala industrial se realiza habitualmente mediante la aplicación del proceso de reformado de metano con vapor, lo que implica el reformado catalítico de gas natural con vapor a temperaturas elevadas (800-900°C). Este proceso produce un gas de síntesis crudo, que es una mezcla de hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono, y el gas de síntesis crudo se hace reaccionar posteriormente en una etapa de conversión catalítica por desplazamiento agua-gas para convertir el monóxido de carbono y el agua en hidrógeno y dióxido de carbono adicional. El gas de síntesis desplazado se purifica para producir un producto de hidrógeno final que contiene más del 99% de volumen de hidrógeno.

La reacción de reformado de gas natural es altamente endotérmica, requiriendo, aproximadamente, 45 Kcal/mol de metano, y la productividad del proceso de reformado de metano con vapor está limitada por la velocidad de transferencia de calor desde la fuente de calor externa hacia el catalizador. El catalizador está contenido habitualmente en largos tubos de metal de aleación, y la aleación se selecciona para soportar las elevadas temperaturas y presiones requeridas por el proceso. Una parte significativa del coste de capital del equipamiento del proceso de reformado de metano con vapor está relacionado con la necesidad de una transferencia significativa de calor a las temperaturas y presiones de funcionamiento elevadas.

Un proceso alternativo para la producción de hidrógeno es la oxidación parcial de metano para formar gas de síntesis, que posteriormente se desplaza si es necesario y se purifica mediante adsorción por presión oscilante (PSA). Se sabe que la oxidación parcial es altamente exotérmica. Otro proceso alternativo para generar gas de síntesis para la producción de hidrógeno es el reformado autotérmico, que es esencialmente una combinación térmicamente equilibrada del proceso de reformado de metano con vapor y la oxidación parcial. Un inconveniente considerable asociado con estos procesos alternativos es que la oxidación parcial requiere un suministro de gas oxígeno de alta pureza al sistema de reacción. Por lo tanto, la utilización de estos procesos requiere la etapa adicional de separación de aire para producir el gas oxígeno, y el proceso de separación de aire aumenta los costes de capital y de funcionamiento de la producción de hidrógeno.

Son conocidos en la técnica numerosos métodos para la producción de hidrógeno. Un método implica la reacción de óxidos metálicos con vapor de agua y metano. La Solicitud de Patente de Estados Unidos Publicación N° 2002/0010220 describe la producción de hidrógeno y monóxido de carbono por la oxidación parcial y/o el reformado con vapor de hidrocarburos en un proceso autotérmico. La publicación describe además la utilización de material cerámico en partículas que conduce el ión de oxígeno, en un proceso cíclico que implica la reacción de oxígeno en la alimentación de aire con el material cerámico en una sola etapa, y la reacción de alimentación de hidrocarburos y, opcionalmente, vapor, con el material cerámico enriquecido en oxígeno producido en la primera etapa, para producir hidrógeno y monóxido de carbono. Se declara que los materiales cerámicos preferentes incluyen las sustancias de perovskita. De manera similar, se describe la reacción de metano con vapor utilizando óxidos de fluorita en "Producción de hidrógeno a partir de metano y agua por transferencia de oxígeno de red cristalina con Ce_{0,70}Zr_{0,25}Tb_{0,05}O_{2-x}" ("Hydrogen Production from Methane and Water by Lattice Oxygen Transfer with Ce_{0,70}Zr_{0,25}Tb_{0,05}O_{2-x}"), Z.C. Kang y otros, J. Alloys and Compounds, 323-324 (2001), 97-101. Ninguna de las dos referencias da a conocer la retención de dióxido de carbono por los óxidos para facilitar su separación de los productos de monóxido de carbono e hidrógeno.

También se conoce en la técnica la preparación de óxidos metálicos complejos. Por ejemplo, una síntesis de óxidos metálicos complejos mediante técnicas de descomposición térmica se describe en "Una ruta conveniente para la síntesis de óxidos metálicos complejos que utiliza precursores en solución sólida" ("A Convenient Route for the Synthesis of Complex Metal Oxides Employing Solid-Solution Precursors.") K. Vidyasagar y otros, Inorg. Chem., 1984 (23), 1206-1210.

Las investigaciones sobre la reacción de reformado catalítico de metano con vapor se han llevado a cabo utilizando sistemas que contienen aceptadores de dióxido de carbono para producir un producto más rico en hidrógeno. Por ejemplo, la utilización de óxido cálcico, un aceptador de dióxido de carbono que se convierte en carbonato cálcico, se describe en "El proceso de reformado catalítico con vapor de hidrocarburos en presencia de dióxido de carbono aceptador", ("The Process of Catalytic Steam-Reforming of Hydrocarbons in the Presence of Carbon Dioxide Acceptor,") A. R. Brun-Tsekhovoi y otros, Hydrogen Energy Progress VII, Actas del 7th World Hydrogen Energy Conference, Moscú (Vol. 2, 1988), págs. 885-900. La utilización de óxido cálcico como un aceptador de dióxido de carbono en la reacción de reformado de metano con vapor se describe también en "Hidrógeno a partir de metano en un proceso de etapa única" ("Hydrogen from Methane in a Single-Step Process") B. Balasubramanian y otros, Chem. Eng. Sci. 54 (1999), 33543-3552, mientras que se describen adsorbentes de dióxido de carbono basados en hidrotalcita en "Reformado de metano con vapor mejorado por adsorción" ("Adsorption-enhanced Steam-Methane Reforming") Y. Ding y otros, Chem. Eng. Sci. 55 (2000), 3929-3940.

La patente de Estados Unidos No. 5.827.496 da a conocer un proceso para llevar a cabo una reacción endotérmica, tal como el reformado de hidrocarburos de petróleo, dentro de un lecho empaquetado en un reactor. El proceso se efectúa utilizando un material de combustión catalítico sin mezclar y un receptor de calor. Los materiales catalíticos se refieren como "catalizadores de transferencia de masa", e incluyen combinaciones de metal/óxidos metálicos, tales como níquel/óxido de níquel, plata/óxido de plata, cobre/óxido de cobre, cobalto/óxido de cobalto, tungsteno/óxido de tungsteno, manganeso/óxido de manganeso, molibdeno/óxido de molibdeno, sulfuro de estroncio/sulfato de estroncio, sulfuro de bario/sulfato de bario, y mezclas de los mismos. El receptor de calor puede incluir también un material sorbente de dióxido de carbono, que se limita esencialmente a óxido cálcico o una fuente del mismo. Esta patente, en el contexto de su proceso general descrito para la transferencia de calor por "combustión sin mezcla", describe un proceso para el reformado de hidrocarburos derivados del petróleo con vapor.

La patente de Estados Unidos No. 6.007.699, así como la patente de Estados Unidos No. 5.827.496, describen un método de "combustión sin mezcla". El método utiliza una combinación de mezclas físicas de óxidos metálicos, un receptor de calor y un catalizador, que comprende una o más combinaciones de metal/óxidos metálicos. Se utiliza óxido cálcico para eliminar el dióxido de carbono y por lo tanto desplazar la reacción de equilibrio hacia la producción de hidrógeno.

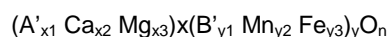
La patente de Estados Unidos No. 6.682.838 describe un método para convertir un combustible de hidrocarburo a gas rico en hidrógeno mediante la reacción del combustible de hidrocarburo con vapor de agua en presencia de un catalizador de reformado y un material de fijación de dióxido de carbono, la eliminación de monóxido de carbono del producto de hidrógeno por metanación u oxidación selectiva, y regeneración del material de dióxido de carbono por calentamiento de éste a, como mínimo, 600°C. Se enumeran materiales adecuados para la fijación de dióxido de carbono entre los que se incluyen óxido cálcico, hidróxido cálcico, óxido de estroncio, hidróxido de estroncio y otros compuestos minerales que contienen elementos del Grupo II.

La solicitud de patente de Estados Unidos No. 2003/0150163 describe un método de reformado de combustible que incluye las etapas de suministro de un combustible que contiene carbono y vapor a un reactor relleno con un catalizador de reformado de combustible y un absorbente de CO₂.

Por lo tanto, los procesos conocidos para la generación de hidrógeno a partir de hidrocarburos tienen asociados inconvenientes y limitaciones, debido a la naturaleza altamente endotérmica de las reacciones de reformado de hidrocarburos con vapor y la necesidad de un suministro de oxígeno para la oxidación parcial de hidrocarburos utilizados en el reformado autotérmico. Existe una necesidad en el sector de la generación de hidrógeno para tecnologías de proceso mejoradas para la generación de hidrógeno mediante la reacción de metano u otros hidrocarburos con vapor sin ciertas limitaciones asociadas con los procesos conocidos. Esta necesidad se soluciona mediante las realizaciones de la presente invención que se describen a continuación y se definen mediante las reivindicaciones que siguen.

CARACTERÍSTICAS DE LA PRESENTE INVENCION

La primera realización de la presente invención se refiere a un proceso para producir hidrógeno que comprende hacer reaccionar, como mínimo, un hidrocarburo y vapor en presencia de un óxido metálico complejo y un catalizador de reformado de hidrocarburo con vapor en una etapa de producción en condiciones de reacción suficientes para formar hidrógeno y un óxido metálico complejo agotado, en el que el óxido metálico complejo está representado por la fórmula



en la que A' representa, como mínimo, un elemento seleccionado del grupo que comprende Sr, Ba, un elemento del Grupo 1 y un elemento de la serie de los lantánidos según la Tabla Periódica de los Elementos de la IUPAC; B' representa, como mínimo, un elemento seleccionado del grupo que comprende Cu, Ni, Co, Cr y V;

$0 \leq x_1 \leq 1$, $0 \leq x_2 \leq 1$, $0 \leq x_3 \leq 1$ en la que $x_1 + x_2 + x_3 = x$;

$0 \leq y_1 \leq 1$, $0 \leq y_2 \leq 1$, $0 \leq y_3 \leq 1$ en la que $y_1 + y_2 + y_3 = y$;

$1 \leq x \leq 10$;

$1 \leq y \leq 10$;

y n representa un valor tal que el óxido metálico complejo se proporciona eléctricamente neutro. En otra realización, el óxido metálico complejo se define en el que $x_1 = 0$, $y_1 = 0$, $1 \leq x \leq 5$ y $1 \leq y \leq 5$.

El proceso de la primera realización se caracteriza por una temperatura de producción que oscila desde 400°C a 900°C y una presión de producción que oscila desde 1 a 100 atmósferas. La relación molar de vapor al, como

mínimo, un hidrocarburo puede oscilar desde 1:1 a 20:1 en la que la relación molar de vapor al, como mínimo, un hidrocarburo es preferentemente menor que 150% de la cantidad teórica.

5 El gas fuente de oxígeno utilizado en la primera realización de la presente invención se selecciona del grupo que comprende aire, oxígeno, aire vaciado de oxígeno, y mezclas de los mismos.

10 El proceso de la primera realización puede comprender además hacer reaccionar el óxido metálico mixto agotado y una fuente de gas oxígeno en una etapa de regeneración en condiciones de reacción suficientes para regenerar el óxido metálico mixto complejo. En otra realización, la etapa de regeneración se caracteriza por una temperatura de regeneración de 450°C a 900°C. El óxido metálico mixto agotado resultante y el gas fuente de oxígeno se someten a condiciones de reacción a una temperatura que oscila desde menos que la temperatura de producción o igual a 100°C más elevada que la misma.

15 Según la primera realización, el catalizador de reformado de hidrocarburo con vapor comprende uno o más componentes seleccionados del grupo que comprende níquel, cobalto, rutenio, osmio, rodio, paladio, platino, iridio y óxidos de estos metales.

20 En la primera realización el, como mínimo, un hidrocarburo se selecciona de hidrocarburos alifáticos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono. El, como mínimo, un hidrocarburo es preferentemente metano obtenido como un componente del gas natural.

25 Un óxido metálico complejo para su utilización en la primera realización comprende $\text{Ca}_2\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{O}_n$ en el que $0 \leq y \leq 1$ y $0 \leq z \leq 1$, $y+z=1$ y $3 \leq n \leq 7$. Más preferentemente, el óxido metálico complejo comprende $\text{Ca}_2\text{MnFeO}_5$ ($\text{Ca}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{2,5}$). Alternativamente, el óxido metálico complejo comprende $\text{Ca}_2\text{MnFeO}_4$ ($\text{CaMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$) o el óxido metálico complejo comprende $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ ($\text{CaCoO}_{2,5}$). Alternativamente, el óxido metálico complejo comprende $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ ($\text{CaMnO}_{2,5}$).

30 Alternativamente, el óxido metálico complejo de la primera realización comprende $\text{Ca}_{1-x_3}\text{Mg}_{x_3}\text{Mn}_{y_2}\text{Fe}_{y_3}\text{O}_n$ en el que $0,1 < x_3 < 0,9$; $0 \leq y_2 \leq 1$ y $0 \leq y_3 \leq 1$ en el que $y_2 + y_3 = 1$ y $3 \leq n \leq 7$. En una realización preferente, el óxido metálico complejo comprende MgCaFeMnO_5 ($\text{Mg}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{2,5}$)

Alternativamente, el óxido metálico complejo comprende $\text{Ca}_2\text{MnFeO}_5$ ($\text{CaMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{2,5}$) y el catalizador reformado de hidrocarburo con vapor comprende níquel sobre alúmina.

35 Los óxidos metálicos complejos de la primera realización se pueden impregnar con, como mínimo, un catalizador de reformado de metano con vapor.

40 El, como mínimo, un catalizador de reformado de metano con vapor, según la primera realización de la presente invención, comprende un metal seleccionado del grupo que comprende platino y níquel. Más preferentemente el, como mínimo, un catalizador de reformado de metano con vapor comprende un compuesto seleccionado del grupo que comprende óxido de níquel y óxido de cobalto.

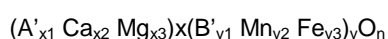
45 Según la primera realización de la presente invención, el óxido metálico complejo se mezcla con, como mínimo, un catalizador de reformado de metano con vapor antes de su utilización en el proceso.

La relación molar de vapor a metano, oscila normalmente de 1,3:3 a 4:1, ambos inclusive.

50 El, como mínimo, un hidrocarburo, puede proporcionarse tal como un componente en el gas natural de prerreformado.

La segunda realización de la presente invención se refiere a un proceso para producir hidrógeno que comprende

55 (a) proporcionar un reactor que contiene un óxido metálico complejo y un catalizador de reformado de hidrocarburo con vapor, en el que el óxido metálico complejo está representado por la fórmula



60 en la que A' representa, como mínimo, un elemento seleccionado del grupo que comprende Sr, Ba, un elemento del Grupo 1 y un elemento de la serie de los lantánidos según la Tabla Periódica de los Elementos de la IUPAC; B' representa, como mínimo, un elemento seleccionado del grupo que comprende Cu, Ni, Co, Cr y V;

$0 \leq x_1 \leq 1$, $0 \leq x_2 \leq 1$, $0 \leq x_3 \leq 1$ en la que $x_1 + x_2 + x_3 = x$;

65 $0 \leq y_1 \leq 1$, $0 \leq y_2 \leq 1$, $0 \leq y_3 \leq 1$ en la que $y_1 + y_2 + y_3 = y$;

$1 \leq x \leq 10$;

$1 \leq y \leq 10$;

y n representa un valor tal que el óxido metálico complejo se proporciona eléctricamente neutro;

5 (b) introducir un gas de alimentación que contiene, como mínimo, un hidrocarburo y vapor en el reactor en una etapa de producción, hacer reaccionar el, como mínimo, un hidrocarburo y el vapor en presencia del óxido metálico complejo y el catalizador de reformado de hidrocarburo con vapor en condiciones de reacción suficientes para formar hidrógeno y un óxido metálico complejo agotado, y retirar del reactor un gas producto que comprende hidrógeno;

10 (c) terminar la introducción del, como mínimo, un hidrocarburo y purgar el reactor con un gas de purga para desplazar los componentes combustibles del reactor y retirar del mismo un gas efluente de purga;

15 (d) regenerar el reactor en una etapa de regeneración mediante la reacción del óxido metálico mixto agotado y una fuente de gas oxígeno en condiciones de reacción suficientes para regenerar el óxido complejo metálico mixto;

(e) purgar de forma opcional el reactor con un gas de purga;

20 (f) presurizar el reactor introduciendo el gas de alimentación que contiene, como mínimo, un hidrocarburo y vapor, y

(g) repetir (b) a (f) de una manera cíclica.

25 Alternativamente, el proceso de la segunda realización comprende además, antes de la purga del reactor, despresurizar el reactor mediante la retirada de un gas de despresurización desde el mismo.

El proceso de la segunda realización se puede poner en práctica preferentemente con el gas de alimentación que contiene hasta el 20% en volumen de hidrógeno. Más preferentemente, el gas de alimentación es gas natural de prerreformado.

30 DESCRIPCIÓN BREVE DE VARIAS VISTAS DE LOS DIBUJOS

La figura 1 es un diagrama esquemático de un aparato experimental utilizado para evaluar el rendimiento de combinaciones de óxidos metálicos complejos y catalizadores de reformado de metano con vapor para la generación de hidrógeno a partir de mezclas de metano y vapor.

La figura 2 es una traza de difracción de rayos X en polvo para $\text{Ca}_2\text{FeMnO}_5$ preparado en el ejemplo 1.

40 La figura 3 es una gráfica de la producción de gas con respecto al tiempo de funcionamiento y las velocidades de consumo de metano para la producción de gas de síntesis a partir de una mezcla metano con vapor utilizando $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ en combinación con 1% de Pt sobre ZrO_2 en el ejemplo 2.

45 La figura 4 es un gráfico de la velocidad de producción de CO_2 con respecto al tiempo de funcionamiento para la regeneración de $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ agotado /1% de Pt sobre ZrO_2 en el ejemplo 2.

50 La figura 5 es una gráfica de la producción de gas con respecto al tiempo de funcionamiento y las velocidades de consumo de metano para la producción de gas de síntesis a partir de una mezcla de metano con vapor en el ejemplo 3 utilizando $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ en combinación con 1% de Pt sobre ZrO_2 , en el que $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ ha sido regenerado repetidamente por el método descrito en el ejemplo 2.

La figura 6 es un gráfico de la velocidad de producción de CO_2 con respecto al tiempo de funcionamiento para la regeneración de $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ agotado /1% de Pt sobre ZrO_2 producido en el ejemplo 3. Referido al ejemplo 3A.

55 La figura 7 es un diagrama esquemático de un sistema de calorímetro de reacción experimental utilizado en los ejemplos 4-14.

La figura 8A es un gráfico de la producción de gas con respecto al tiempo de funcionamiento y las velocidades de consumo de metano para la producción de gas de síntesis a partir de una mezcla metano con vapor utilizando $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ en combinación con 1% de Pt sobre ZrO_2 en el ejemplo 4.

60 La figura 8B es un gráfico de la diferencia de temperatura con respecto al tiempo entre puntos equivalentes en un reactor tubular catalítico activo y un reactor tubular de referencia durante la producción de gas de síntesis en la figura 8A en el ejemplo 4.

65 La figura 9A es un gráfico de la velocidad de producción de CO_2 con respecto al tiempo de funcionamiento para la regeneración de $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ agotado /1% de Pt sobre ZrO_2 producido en el ejemplo 4.

- 5 La figura 9B es un gráfico de la diferencia de temperatura con respecto al tiempo entre puntos equivalentes en el reactor tubular catalítico activo y el reactor tubular de referencia durante la etapa de regeneración de la figura 9A en el ejemplo 4.
- 10 La figura 10A es un gráfico de la producción de gas con respecto al tiempo de funcionamiento y las velocidades de consumo de metano para la producción de gas de síntesis a partir de una mezcla metano con vapor utilizando CaO y NiO en combinación con 1% de Pt sobre ZrO₂ en el ejemplo comparativo 5.
- 15 La figura 10B es un gráfico de la diferencia de temperatura con respecto al tiempo entre puntos equivalentes en el reactor tubular catalítico activo y el reactor tubular de referencia durante la producción de gas de síntesis en la figura 10A en el ejemplo comparativo 5.
- 20 La figura 11A es un gráfico de la velocidad de producción de CO₂ en función del tiempo de funcionamiento durante la regeneración de CaO y NiO agotado generado durante la producción de gas en el ejemplo comparativo 5.
- 25 La figura 11B es un gráfico de la diferencia de temperatura con respecto al tiempo entre puntos equivalentes en el reactor tubular catalítico activo y el reactor tubular de referencia durante la etapa de regeneración de la figura 11A en el ejemplo comparativo 5.
- 30 La figura 12A es un gráfico de la producción de gas con respecto al tiempo de funcionamiento y las velocidades de consumo de metano para la producción de gas de síntesis a partir de una mezcla metano con vapor utilizando CaMnO_{2,5} (Ca₂Mn₂O₅) en combinación con 1% de Pt sobre ZrO₂ en el ejemplo 6.
- 35 La figura 12B es un gráfico de la diferencia de temperatura con respecto al tiempo entre puntos equivalentes en el reactor tubular catalítico activo y el reactor tubular de referencia durante la producción de gas en la figura 12A del ejemplo 6.
- 40 La figura 13A es un gráfico de la producción de gas con respecto al tiempo de funcionamiento y las velocidades de consumo de metano para la producción de gas de síntesis a partir de una mezcla metano con vapor utilizando Ca₂MnFeO₅ en combinación con 1% de Pt sobre ZrO₂ en el ejemplo 8.
- 45 La figura 13B es un gráfico de la diferencia de temperatura con respecto al tiempo entre puntos equivalentes en el reactor tubular catalítico activo y el reactor tubular de referencia durante la producción de gas en la figura 13A del ejemplo 8.
- 50 La figura 14A es un gráfico de la velocidad de producción de CO₂ en función del tiempo de funcionamiento durante la regeneración de Ca₂MnFeO₅ agotado generado durante la producción de gas en el ejemplo 8.
- 55 La figura 14B es un gráfico de la diferencia de temperatura con respecto al tiempo entre puntos equivalentes en el reactor tubular catalítico activo y el reactor tubular de referencia durante la regeneración de Ca₂MnFeO₅ agotado generado durante la producción de gas en la figura 14A del ejemplo 8.
- 60 La figura 15A es un gráfico de la producción de gas con respecto al tiempo de funcionamiento y las velocidades de consumo de metano para la producción de gas de síntesis a partir de una mezcla metano con vapor utilizando Ca₂MnFeO₅(NiO)_{0,4} en combinación con 1% de Pt sobre γ -Al₂O₃ en el ejemplo 10.
- 65 La figura 15B es un gráfico de la diferencia de temperatura con respecto al tiempo entre puntos equivalentes en el reactor tubular catalítico activo y el reactor tubular de referencia durante la producción de gas en la figura 15A del ejemplo 10.
- La figura 16A es un gráfico de la velocidad de producción de CO₂ en función del tiempo de funcionamiento durante la regeneración de Ca₂MnFeO₅(NiO)_{0,4} agotado generado durante la producción de gas en el ejemplo 10.
- La figura 16B es un gráfico de la diferencia de temperatura con respecto al tiempo entre puntos equivalentes en el reactor tubular catalítico activo y el reactor tubular de referencia durante la regeneración de agotado Ca₂MnFeO₅(NiO)_{0,4} en la figura 16A del ejemplo 10.
- La figura 17A es un gráfico de la producción de gas con respecto al tiempo de funcionamiento y las velocidades de consumo de metano para la producción de gas de síntesis a partir de una mezcla metano con vapor utilizando Ca₂MnFeO₅(NiO)_{0,4} en combinación con 1% de Pt sobre γ -Al₂O₃ en el ejemplo 11.
- La figura 17B es un gráfico de la diferencia de temperatura con respecto al tiempo entre puntos equivalentes en el reactor tubular catalítico activo y el tubo de reactor de referencia durante la producción de gas H₂ en la figura 17A del ejemplo 11.

La figura 18A es un diagrama de producción de hidrógeno y dióxido de carbono en función del tiempo de funcionamiento para la regeneración de $\text{Ca}_2\text{MnFeO}_5(\text{NiO})_{0,4}$ agotado en el ejemplo 11.

5 La figura 18B es un gráfico de la diferencia de temperatura con respecto al tiempo entre puntos equivalentes en el reactor tubular catalítico activo y el reactor tubular de referencia durante la regeneración de $\text{Ca}_2\text{MnFeO}_5(\text{NiO})_{0,4}$ agotado en el ejemplo 11.

La figura 19A es un diagrama de producción de hidrógeno y dióxido de carbono en función del tiempo de funcionamiento durante la regeneración de otro lote de $\text{Ca}_2\text{MnFeO}_5(\text{NiO})_{0,4}$ agotado en el ejemplo 11.

10 La figura 19B es un gráfico de la diferencia de temperatura con respecto al tiempo entre puntos equivalentes en el reactor tubular catalítico activo y el reactor tubular de referencia durante la regeneración del $\text{Ca}_2\text{MnFeO}_5(\text{NiO})_{0,4}$ agotado de la figura 19B en el ejemplo 11.

15 La figura 20A es un diagrama de producción de hidrógeno y dióxido de carbono en función del tiempo de funcionamiento para la regeneración de un material $\text{Ca}_2\text{MnFeO}_5(\text{NiO})_{0,4}/4\%$ de Rh/Aluminato de litio agotado (ejemplo 11)

20 La figura 20B es un gráfico de la diferencia de temperatura con respecto al tiempo entre puntos equivalentes en el reactor tubular catalítico activo y el reactor tubular de referencia durante la regeneración del material $\text{Ca}_2\text{MnFeO}_5(\text{NiO})_{0,4}/4\%$ de Rh/Aluminato de litio agotado. Se refiere a la figura 20A en el ejemplo 11.

25 La figura 21A es un gráfico de la producción de gas con respecto al tiempo de funcionamiento y las velocidades de consumo de metano para la producción de gas de síntesis a partir de una mezcla metano con vapor a presiones de alimentación superiores utilizando otro lote de $\text{Ca}_2\text{MnFeO}_5(\text{NiO})_{0,4}$ regenerado con 1% de Pt sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tal como se describe en el ejemplo 11.

30 La figura 21B es un gráfico de la diferencia de temperatura con respecto al tiempo entre puntos equivalentes en el reactor tubular catalítico activo y el tubo de reactor de referencia durante la producción de gas según la figura 21A del ejemplo 11.

35 La figura 22A es un gráfico de la producción de gas con respecto al tiempo de funcionamiento y las velocidades de consumo de metano para la producción de gas de síntesis a partir de una mezcla metano con vapor utilizando $\text{Ca}_2\text{MnFeO}_5(\text{Pt})_{0,01}$ junto con 4% de rodio sobre aluminato de litio en el ejemplo 12.

La figura 22B es un gráfico de la diferencia de temperatura con respecto al tiempo entre puntos equivalentes en el reactor tubular catalítico activo y el reactor tubular de referencia durante la producción de gas según la figura 22A del ejemplo 12.

40 La figura 23A es un gráfico de la producción de gas con respecto al tiempo de funcionamiento y las velocidades de consumo de metano para la producción de gas de síntesis a partir de una mezcla metano con vapor a una velocidad de flujo reducida utilizando $\text{Ca}_2\text{MnFeO}_5(\text{Pt})_{0,01}$ junto con 4% de rodio sobre aluminato de litio en el ejemplo 12.

45 La figura 23B es un gráfico de la diferencia de temperatura con respecto al tiempo entre puntos equivalentes en el reactor tubular catalítico activo y el reactor tubular de referencia durante la producción de gas según la figura 23A del ejemplo 12.

50 La figura 24A es una representación gráfica de la producción de gas con respecto al tiempo de funcionamiento y las velocidades de consumo de metano para la producción de gas de síntesis a partir de una mezcla metano con vapor en una proporción molar de metano con vapor de 2:1 utilizando $\text{Ca}_2\text{MnFeO}_5$ junto con 4% de rodio sobre aluminato de litio en el ejemplo 13.

55 La figura 24B es un gráfico de la diferencia de temperatura con respecto al tiempo entre puntos equivalentes en el reactor tubular catalítico activo y el reactor tubular de referencia durante la producción de gas según la figura 24A del ejemplo 13.

La figura 25A es un diagrama de producción de hidrógeno y dióxido de carbono con respecto al tiempo de funcionamiento para la regeneración de $\text{Ca}_2\text{MnFeO}_5$ agotado con 4% de rodio sobre aluminato de litio en el ejemplo 13.

60 La figura 25B es un gráfico de la diferencia de temperatura con respecto al tiempo entre puntos equivalentes en el reactor tubular catalítico activo y el reactor tubular de referencia durante la regeneración de $\text{Ca}_2\text{MnFeO}_5$ agotado según la figura 26A en el ejemplo 13.

La figura 26A es un gráfico de la producción de gas con respecto al tiempo de funcionamiento y las velocidades de consumo de metano para la producción de gas de síntesis a partir de una mezcla metano con vapor utilizando $\text{CaMgFeMnO}_5(\text{NiO})_{0,4}$ en combinación con 20% de NiO sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en el ejemplo 14.

5 La figura 26B es un gráfico de la diferencia de temperatura con respecto al tiempo entre puntos equivalentes en el reactor tubular catalítico activo y el reactor tubular de referencia durante la producción de gas en la figura 26A del ejemplo 14.

10 La figura 27 es un diagrama de flujo esquemático de un proceso de ejemplo para la generación de hidrógeno a partir de óxidos mixtos de metales en combinación con el catalizador de reformado de metano con vapor.

La figura 28 es un patrón de difracción de rayos X (DRX) de una mezcla 1:1 molar de CaO: NiO después de calentar a 750°C durante 10 horas bajo un flujo de oxígeno.

15 La figura 29 es un patrón de difracción de rayos X (DRX) de una mezcla 2:1 molar de CaO: NiO después de calentar a 750°C durante 12 horas bajo un flujo de oxígeno.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

20 Las realizaciones de la presente invención se refieren a un proceso para la generación de hidrógeno mediante la reacción de uno o más hidrocarburos gaseosos con agua gaseosa, es decir, vapor. En una realización de la presente invención, un proceso para la generación de hidrógeno comprende las etapas de (a) hacer reaccionar uno o más hidrocarburos con vapor de agua en presencia de un óxido metálico complejo y un catalizador de reformado de hidrocarburo con vapor para formar hidrógeno y (b) regenerar el óxido metálico complejo por reacción del óxido metálico complejo con aire. El hidrocarburo puede ser metano y el catalizador de reformado de hidrocarburo con vapor puede ser un catalizador de reformado de metano con vapor.

30 Se define en la presente memoria descriptiva el término "óxido metálico complejo" como un compuesto químico que comprende oxígeno y dos o más elementos que se consideran como metales en su estado puro no oxidado en condiciones ambientales normales. Entre los óxidos metálicos complejos se pueden incluir, por ejemplo, óxidos metálicos ternarios o cuaternarios que comprenden dos y tres elementos metálicos, respectivamente, en combinación con el oxígeno. A diferencia de un óxido metálico complejo, un óxido metálico simple es una combinación de un solo elemento y oxígeno y se refiere generalmente como un óxido binario. Esta distinción entre óxidos complejos y óxidos simples se explica adicionalmente con ejemplos concretos en "Química Inorgánica Integral", Vol. 2, págs. 729-735, Pergamon Press (1975).

40 En una realización de la presente invención, se utiliza un proceso autotérmico para producir hidrógeno directamente en una única zona de reacción o lecho reactor mediante la reacción de uno o más hidrocarburos con vapor. El uno o más hidrocarburos pueden comprender metano. Los productos secundarios del proceso, tales como nitrógeno y dióxido de carbono, se pueden separar de la corriente efluente de regeneración del óxido complejo tal como se describe a continuación. En una realización, el dióxido de carbono puede ser recuperado como un producto adicional.

45 Se utiliza en la presente memoria descriptiva el término "proceso autotérmico" para describir un proceso que comprende una pluralidad de reacciones químicas de las que, como mínimo, una de las cuales es exotérmica y, como mínimo, una de las cuales es endotérmica, en las que algunos o todos los requerimientos energéticos de la reacción o reacciones endotérmicas son suministrados por la reacción o reacciones exotérmicas. De este modo, una vez que se han iniciado las reacciones químicas del proceso, es necesaria una entrada mínima de energía adicional para mantener las reacciones, y el proceso está esencialmente autosostenido térmicamente. En una primera etapa o de producción del proceso, el calor endotérmico requerido para la reacción catalítica de uno o más hidrocarburos con agua está proporcionado por el calor exotérmico de la oxidación parcial del uno o más hidrocarburos y por la reacción habitualmente exotérmica del dióxido de carbono con el óxido metálico complejo. En una segunda etapa o de regeneración del proceso, la regeneración del óxido metálico complejo se efectúa mediante la reacción del oxígeno con el óxido metálico complejo agotado y la desorción del dióxido de carbono absorbido por el óxido metálico complejo en la primera etapa, y esta etapa de regeneración es también un proceso autotérmico.

60 El artículo indefinido "un" o "una" tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva significa uno o más cuando se aplica a cualquier característica en las realizaciones de la presente invención que se describen en la especificación y las reivindicaciones. La utilización de "un" o "una" no limita el significado a una característica única, salvo que dicho límite se defina específicamente. El artículo definido "el" o "la" delante de sustantivos singulares o plurales o frases nominales denota una característica específica particular o características específicas particulares y puede tener una connotación singular o plural, dependiendo del contexto en el que se utiliza. El adjetivo "cualquier" significa uno, algunos o todos sin distinción, de cualquier cantidad.

65 El término "proceso termoneuro" se define como un proceso para el cual la energía térmica necesaria es proporcionada completamente por el propio proceso y no hay cambio neto de entalpía durante el proceso. De este

modo, en las realizaciones de la presente invención, el cambio de entalpía general, ΔH , para la etapa de síntesis en la que se produce el hidrógeno (ecuación 7 posterior) y para la etapa de regeneración del óxido metálico complejo agotado (ecuación 9 posterior) son cero en ambos casos. Un proceso autotérmico que opera bajo condiciones adiabáticas (sin pérdida o ganancia de calor del sistema) en el que la energía térmica necesaria se suministra por la química operativa sería un proceso termoneuro. En la práctica, puede ser deseable llevar a cabo las etapas de síntesis y de regeneración en condiciones que son ligeramente exotérmicas netas para compensar cualquier pérdida de calor durante el proceso. Estas pérdidas de calor pueden dar lugar a pequeños cambios de temperatura según lo determinado por las entalpías respectivas de las etapas de reacción y las capacidades caloríficas de los lechos reactores. Sin embargo, cuanto más se aproxima el proceso global a un proceso termoneuro, mayor será el rendimiento de hidrógeno y la producción del hidrógeno producto más eficiente energéticamente.

De este modo, en el proceso de la primera etapa o de producción que se describe en la presente memoria descriptiva la reacción endotérmica de uno o más hidrocarburos con vapor de agua está equilibrada por la oxidación parcial exotérmica de los uno o más hidrocarburos y la reacción generalmente exotérmica del dióxido de carbono con el óxido metálico mixto. En condiciones estacionarias, el proceso autotérmico no requiere deseablemente que se suministre energía térmica a los reactores para mantener la reacción después del inicio. Sin embargo, durante el arranque, una cantidad inicial de energía calorífica importada puede ser requerida para la generación de vapor para la reacción. Esta energía térmica puede ser suministrada por cualquier método adecuado tal como, por ejemplo, la utilización de una reacción exotérmica o combustión de un material combustible. El proceso autotérmico y, posiblemente, ligeramente exotérmico, proporciona una generación muy eficiente de hidrógeno a partir de hidrocarburos y vapor. Además, el proceso descrito en la presente memoria descriptiva puede reducir la elevada área superficial de transferencia de calor y las aleaciones especiales que se requieren en los sistemas de reactores convencionales de reformado de hidrocarburos con vapor y, por lo tanto, puede conducir a reactores reformadores sencillos y menos costosos.

El proceso de las realizaciones de la presente invención utiliza una reacción cíclica de dos etapas. En la primera etapa del proceso, que puede ser descrita equivalentemente como una reacción, síntesis, o etapa de producción, el agua y uno o más hidrocarburos se introducen en un reactor. Reactores adecuados pueden ser reactores de lecho catalítico empacotado, reactores de lecho fluidizado, o cualquier otra configuración de reactor. Puede utilizarse cualquier hidrocarburo que sea capaz de reaccionar catalíticamente con vapor de agua para formar hidrógeno. Los hidrocarburos pueden seleccionarse a partir de hidrocarburos alifáticos que tienen de 1 a, aproximadamente, 20 átomos de carbono y, de forma ventajosa, se pueden seleccionar a partir de hidrocarburos alifáticos que tienen de 1 a 6 átomos de carbono. Deseablemente, la alimentación de hidrocarburos se puede seleccionar de metano, gas natural, propano o una mezcla de hidrocarburos alifáticos predominantemente C_1 a C_4 . El proceso se efectúa haciendo pasar una mezcla de alimentación gaseosa que contiene vapor de agua y uno o más hidrocarburos a través de un lecho de reacción que comprende un material de óxido metálico complejo y un catalizador de proceso de reformado de hidrocarburo con vapor convencional, manteniéndose el lecho de reacción a una temperatura elevada.

Una mezcla de alimentación gaseosa deseable comprende vapor y metano. El metano en la mezcla gaseosa vapor/metano puede obtenerse de cualquier fuente adecuada, y se obtiene preferentemente como un gas natural del que se han eliminado los compuestos de azufre. Es ventajoso incluir un nivel bajo de hidrógeno, por ejemplo, -3% molar, como un producto reciclado a la corriente de alimentación a efectos de ayudar en la reducción/activación del catalizador y, posiblemente, reducir la probabilidad de deposición de carbono, en particular cuando están presentes en la alimentación gas natural no reformado o hidrocarburos C_2 y superiores.

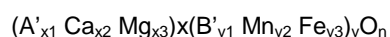
La relación molar de vapor a hidrocarburo normalmente oscila de, aproximadamente, 1:1 a, aproximadamente, 20:1. La proporción de vapor a hidrocarburos mínima o teórica depende de la composición del hidrocarburo y puede ser estimada por el método descrito en la sección siguiente. En una realización, el hidrocarburo es propano, y la relación molar de vapor a propano puede ser de, aproximadamente, 4:1 a, aproximadamente, 10:1. En otra realización, el hidrocarburo es metano; la relación molar de vapor de metano puede estar entre, aproximadamente, 1,3:1 y, aproximadamente, 4:1, y más específicamente esta relación puede estar entre, aproximadamente, 1,3:1 y, aproximadamente, 2:1.

En otra realización, la mezcla de alimentación gaseosa puede ser una mezcla de gas natural prerreformado adiabáticamente y vapor. El proceso de prerreformado adiabático se efectúa calentando el gas natural a una temperatura de, aproximadamente, 500°C y haciendo pasar el gas caliente a través de un lecho catalizador adiabático de níquel. El gas natural contiene habitualmente, aproximadamente, 5% de fracciones de hidrocarburos pesados, en el que el término "pesado" se entiende que significa fracciones que contienen dos o más átomos de carbono. Las fracciones pesadas son habitualmente más reactivas que el metano, y se reforman catalíticamente para producir dióxido de carbono e hidrógeno. La mezcla de gases resultante contiene, por lo tanto, una mezcla de metano, dióxido de carbono, vapor e hidrógeno. Las reacciones de prerreformado son habitualmente endotérmicas, y dado que la reacción tiene lugar generalmente de forma adiabática, disminuye la temperatura de la mezcla de gases resultante. Habitualmente, la temperatura de la mezcla de gases después del prerreformado se reduce a, aproximadamente, 450°C.

La utilización del gas natural prerreformado en lugar de gas natural sin tratar tiene ventajas asociadas. En primer lugar, el proceso de prerreformado genera algo de hidrógeno, que es útil para reducir químicamente a un estado activo el catalizador de la reacción de reformado de metano con vapor posterior. En segundo lugar, la eliminación de las fracciones de hidrocarburos pesados reduce el potencial de deposición de carbono sobre el catalizador de reformado de metano con vapor. La utilización del prerreformado extiende la vida del catalizador, ya que la deposición de carbono en última instancia conduce a la desactivación del catalizador.

El material de óxido metálico complejo y un catalizador convencional de proceso de reformado de hidrocarburo con vapor se pueden combinar antes de la carga en el lecho de reacción. La combinación del óxido metálico complejo y el catalizador de reformado de hidrocarburo con vapor puede efectuarse de cualquier manera adecuada, por ejemplo, mezclando el catalizador de reformado de hidrocarburo con vapor con el material de óxido metálico complejo, o impregnando el material de óxido metálico complejo con el catalizador de reformado de hidrocarburo con vapor, ya sea durante la síntesis del óxido metálico complejo o después de la misma. Alternativa o adicionalmente, el óxido metálico complejo puede promover el reformado de hidrocarburo con vapor cuando el componente B (véase más adelante) del óxido se reduce a su estado metálico o de oxidación cero durante la reacción de síntesis del hidrógeno. Entre los ejemplos del componente B se incluyen cobalto y níquel, que existen en un estado de oxidación positivo como parte de la estructura del óxido metálico complejo y se pueden reducir en condiciones de reacción a cobalto metálico y níquel metálico, forma en la que pueden ser catalizadores activos de reformado de hidrocarburo con vapor. En este caso, el óxido metálico complejo actúa como un precursor para el catalizador de reformado de hidrocarburo con vapor, como una fuente de oxígeno y como un aceptador de dióxido de carbono. El catalizador de reformado de hidrocarburo con vapor puede mezclarse físicamente con el material de óxido metálico complejo, tal como se describe anteriormente. Habitualmente, el lecho de reacción se mantiene a una temperatura elevada, y las reacciones de reformado pueden efectuarse en el intervalo de, aproximadamente, 350°C a, aproximadamente, 900°C y más específicamente en el intervalo de, aproximadamente, 600°C a, aproximadamente, 750°C. El proceso puede llevarse a cabo a una presión total de 1 a 100 atmósferas y, más concretamente, pueden llevarse a cabo a presiones de 20 a 50 atmósferas.

Entre los materiales adecuados de óxidos metálicos complejos se incluyen óxidos que comprenden dos o más metales, y tienen la fórmula general:



en la que A' representa, como mínimo, un elemento seleccionado del grupo que comprende Sr, Ba, un elemento del Grupo 1 y un elemento de la serie de los lantánidos según la Tabla Periódica de los Elementos de la IUPAC; B' representa, como mínimo, un elemento seleccionado del grupo que comprende Cu, Ni, Co, V y Cr;

$0 \leq x_1 \leq 1$, $0 \leq x_2 \leq 1$, $0 \leq x_3 \leq 1$ en el que $x_1 + x_2 + x_3 = x$;

$0 \leq y_1 \leq 1$, $0 \leq y_2 \leq 1$, $0 \leq y_3 \leq 1$ en la que $y_1 + y_2 + y_3 = y$;

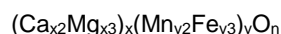
$1 \leq x \leq 10$;

$1 \leq y \leq 10$;

y n representa un valor tal que el óxido metálico complejo se proporciona eléctricamente neutro.

En una realización de la presente invención, el componente A' es un elemento seleccionado entre magnesio, calcio, estroncio, bario y lantano, y el componente B' es un elemento seleccionado de vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel y cobre. Los materiales de óxido metálico complejo de la presente invención pueden ser bimetálicos, trimetálicos u óxidos metálicos complejos de orden superior. Los óxidos bimetálicos son conocidos también como óxidos ternarios, mientras que los óxidos trimetálicos son conocidos también como óxidos cuaternarios. Entre los óxidos metálicos complejos de la presente invención se pueden incluir, sin que constituyan limitación, $Ca_2Mn_yFe_zO_n$ en el que $0 \leq y \leq 1$ y $0 \leq z \leq 1$ y $4 \leq n \leq 7$; $Ca_{1-x_3}Mg_{x_3}Mn_{y_2}Fe_{y_3}O_n$ en el que $0,1 < x_3 < 0,9$; $0 \leq y_2 \leq 1$ y $0 \leq y_3 \leq 1$, en el que $y_2 + y_3 = 1$ y $4 \leq n \leq 7$; Ca_2MnFeO_5 ($CaMn_{0,5}Fe_{0,5}O_{2,5}$); $Ca_2Co_2O_5$ ($CaCoO_{2,5}$); $Ca_2Mn_2O_5$ ($CaMnO_{2,5}$); $MgCaFeMnO_5$ ($Mg_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O_{2,5}$); y $Ln_{x_1}Ca_{1-x_1}(Mn_{y_2}Fe_{y_3}O_n)_b$ en el que $0 \leq y_2 \leq 1$ y $0 \leq y_3 \leq 1$ en el que $y_2 + y_3 = 1$ y $4 \leq n \leq 7$ y b es un valor elegido de modo que se proporcione el óxido metálico complejo eléctricamente neutro.

En otra realización, un material complejo de óxido metálico adecuado es



en el que

$0 \leq x_2 \leq 1$, $0 \leq x_3 \leq 1$ en el que $x_1 + x_2 + x_3 = x$;

$0 \leq y_2 \leq 1$, $0 \leq y_3 \leq 1$ en el que $y_1 + y_2 + y_3 = y$;

$$1 \leq x \leq 5; y$$

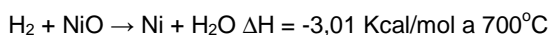
$$1 \leq y \leq 5.$$

5 Habitualmente, la conversión de hidrocarburos a hidrógeno en el proceso es del, aproximadamente, 20% al, aproximadamente, 99%. Puede lograrse un aumento de la conversión mediante la selección de combinaciones de óxido metálico complejo y catalizador de reformado de metano con vapor.

10 Puede lograrse además una conversión mayor mediante la impregnación del óxido metálico complejo con el uno o más catalizadores de reformado de metano con vapor, tales como platino y níquel, o con uno o más precursores de catalizador de reformado de metano con vapor, tales como los óxidos de níquel o de cobalto. El aumento de la conversión puede ser de, aproximadamente, el 150% de la conversión del correspondiente óxido metálico complejo no impregnado hasta, aproximadamente, el 400% de la conversión del correspondiente óxido metálico complejo no impregnado. El óxido metálico complejo impregnado se mezcla de forma ventajosa con un catalizador de reformado de metano con vapor antes de su utilización.

Entre los catalizadores del proceso de reformado de hidrocarburos con vapor convencionales adecuados se incluye cualquier material eficaz en el reformado de metano o hidrocarburos superiores con vapor para producir hidrógeno. Por ejemplo, estos materiales pueden comprender uno o más componentes seleccionados de níquel, cobalto, hierro, cobre, cualquiera de los metales del grupo del platino (es decir, rutenio, osmio, rodio, paladio, platino e iridio), y los óxidos de los anteriores, soportados sobre óxido de zirconio, alúmina y otros soportes adecuados. Entre los ejemplos de catalizadores de proceso de reformado de hidrocarburos con vapor se incluyen, sin que constituyan limitación, platino al 1% sobre un soporte de óxido de zirconio, platino al 1% sobre un soporte de alúmina y rodio al 4% de sobre un soporte de aluminato de litio. Por ejemplo, si el catalizador de reformado de hidrocarburo con vapor es un material de óxido de níquel u óxido de cobalto soportado, puede ser necesario reducir, como mínimo, parcialmente el óxido a metal o activar el óxido con una alimentación de metano que contiene, aproximadamente, el 3% de hidrógeno. Cuando el catalizador de níquel/óxido de níquel funciona como un sistema redox puede tener una influencia significativa en la termoquímica general del proceso de la presente invención, como se demuestra a continuación.

En una primera etapa, el óxido de níquel se reduce a níquel metálico tal como se describe por



mientras que en una segunda etapa, el óxido se reforma tal como se describe por

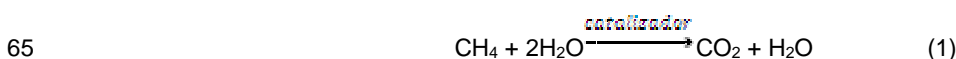


De este modo, se puede utilizar una adición medida de níquel, preferentemente en forma de óxido de níquel mezclada con el óxido complejo en el que el níquel no está realmente incorporado en la estructura de óxido complejo, para conseguir una termoquímica deseada para la reacción. Por ejemplo, dicha adición de níquel se puede utilizar para modificar la termoquímica de una reacción endotérmica a exotérmica, en particular para la etapa de regeneración del óxido metálico complejo, tal como se ha descrito anteriormente, en la que la oxidación del níquel está acompañada por una gran exotermia.

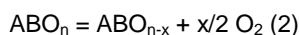
Sin querer unirse a ninguna teoría, se cree que generalmente cuando los metales del grupo del platino se utilizan como catalizadores, se mantienen generalmente los estados metálicos en la masa a través de ambas etapas en el proceso, dependiendo de la temperatura del proceso, y pueden estar acompañado por la formación de especies intermedias de óxidos superficiales en cantidades que no afectan significativamente la termodinámica del proceso.

Durante la primera etapa del proceso o de producción según una realización de la presente invención, se alimentan el vapor y uno o más hidrocarburos a una temperatura elevada como reactivos gaseosos a través de un recipiente reactor que tiene un lecho de reacción que comprende un material de óxido metálico complejo y un catalizador de proceso de reformado de hidrocarburo con vapor convencional. Un producto de hidrógeno relativamente puro, es decir, mayor de, aproximadamente, el 95% de pureza, se obtiene hasta que el material de óxido metálico complejo se queda vacío de oxígeno, es decir, se convierte en agotado.

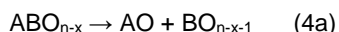
Se cree que el vapor y los uno o más hidrocarburos reaccionan en presencia de un catalizador para producir hidrógeno y dióxido de carbono como producto secundario. La reacción es altamente endotérmica. Por ejemplo, en la reacción de reformado de metano con vapor, tal como se describe en la ecuación 1 siguiente, el vapor reacciona con metano en presencia de un catalizador para producir dióxido de carbono e hidrógeno, y el cambio de entalpía calculado (ΔH) para la reacción es de +45,6 Kcal/mol a 700°C:



La utilización del óxido metálico complejo en esta reacción de reformado de metano con vapor proporciona una fuente de oxígeno, tal como se describe en la ecuación 2 siguiente, y proporciona además los medios para capturar el dióxido de carbono producido como producto secundario en la reacción de reformado de metano con vapor, tal como se describe en la ecuación 3 siguiente. En las siguientes ecuaciones, los materiales de óxidos metálicos complejos de fórmula general $(A'_{x1}Ca_{x2}Mg_{x3})^x(B'_{y1}Mn_{y2}Fe_{y3})_yO_n$ son ejemplificados por la fórmula $A_xB_yO_n$, en la que tanto x e y son cada uno 1, y A y B representan cada uno un elemento clave. De este modo, la incorporación del óxido metálico complejo proporciona una especie oxidante que suministra oxígeno al proceso, y proporciona además la ventaja de eliminar el dióxido de carbono de la corriente de hidrógeno producto.



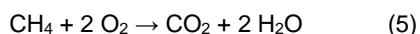
Alternativamente, la reacción del óxido metálico complejo reducido ABO_{n-x} con CO_2 para dar un carbonato metálico (ecuación 3) puede ser vista como la disociación de los dos óxidos binarios, tal como se describe en la ecuación 4a siguiente, seguida de la reacción del óxido de AO con CO_2 (ecuación 4b):



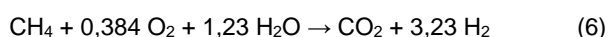
Las ecuaciones 2 y 3 (en las que ecuación 3 = ecuación 4a + ecuación 4b) se pueden combinar para conseguir



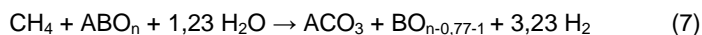
Se cree que la reacción de la ecuación 2 tiene lugar generalmente como un proceso endotérmico. Sin embargo, se cree también que cualquier oxidante oxígeno o equivalente producido reacciona con metano en una reacción exotérmica. Por ejemplo, en la reacción de metano con oxígeno, tal como se describe en la ecuación 5 siguiente, el metano y el oxígeno reaccionan para producir dióxido de carbono y agua, y la variación de entalpía calculada (ΔH) para la reacción es de -191,4 Kcal/mol a 700°C:



Una ecuación termoneutra ideal para la preparación de hidrógeno a partir de la reacción de metano con vapor y oxígeno a 700°C puede ser generada mediante la combinación de las ecuaciones 1 y 5, en las que cada ecuación se escala por su variación de entalpía respectiva. La ecuación resultante que tiene una variación de entalpía calculada (ΔH) de 0 Kcal/mol a 700°C es



En las realizaciones de la presente invención, el oxígeno utilizado en la reacción se genera por la disociación del óxido metálico complejo tal como se describe en la ecuación 2, mientras que la captura de dióxido de carbono como producto secundario se describe en la ecuación 3. Una descripción teórica completa del proceso de la presente invención, mediante el cual el hidrógeno se produce a partir de la reacción de metano, vapor y oxígeno mediante la utilización de un óxido metálico complejo a 700°C, se obtiene mediante la combinación de las ecuaciones 2 y 3 (en las que ahora en estas condiciones específicas $x/2 = 0,384$) y 6 para formar la ecuación 7 tal como sigue:



Tal como se ha mencionado anteriormente, el componente B del óxido metálico complejo puede comprender uno o más elementos metálicos, cada uno de los cuales pueden formar óxidos que tienen, como mínimo, dos estados de oxidación posibles. En una realización de la presente invención, como mínimo, una de las especies metálicas del componente B puede ser reducida al estado de oxidación metálico o cero durante la etapa de producción de hidrógeno. En esta realización, el subíndice $(n-0,77-1)$ es igual a cero, y por lo tanto, n es igual a 1,77.

Una ecuación análoga a la ecuación 7 se puede obtener para cualquier hidrocarburo adecuado, equilibrando el cambio de entalpía respectivo de la reacción del hidrocarburo con vapor para producir hidrógeno y dióxido de carbono y el de la reacción del hidrocarburo con oxígeno para formar dióxido de carbono y agua.

Tal como se ha mencionado anteriormente, la ecuación 7 describe una forma de realización de la presente invención para la producción de hidrógeno para el caso particular de una alimentación de vapor y metano. En este caso, el dióxido de carbono como producto secundario está totalmente retenido como el carbonato metálico ACO_3 . La ecuación 7 describe que a 700°C, el rendimiento máximo teórico de hidrógeno será 3,23 moles de hidrógeno por mol de metano utilizado en la reacción.

El rendimiento máximo teórico de hidrógeno se consigue cuando el óxido metálico complejo se elige para convertir la ecuación 7 en una reacción autotérmica y termoneutra, es decir, en la que $\Delta H = 0$. Sin embargo, para compensar las pérdidas de calor en la práctica, el proceso puede llevarse a cabo en condiciones de reacción autotérmicas pero ligeramente exotérmicas que pueden dar como resultado un rendimiento ligeramente menor que el máximo teórico de hidrógeno anterior. La variación de entalpía total, ΔH , de la química del proceso de producción de hidrógeno (ecuación 7) se puede calcular a partir de las variaciones de entalpía de los procesos de sus componentes (ecuaciones 1 a 6). Aunque las variaciones de entalpía para las ecuaciones 1 y 5 están disponibles a partir de fuentes bibliográficas para una gama de temperaturas, las de las ecuaciones 2 y 3 será una función del óxido metálico complejo elegido.

De este modo, un óxido metálico complejo ideal permitirá un proceso general termoneutro generando los 3,23 moles de hidrógeno máximos por mol de metano. Si el proceso es endotérmico para un óxido metálico complejo particular, es decir, ΔH es positiva, el rendimiento de hidrógeno será menor que 3,23 moles de hidrógeno por mol de metano. Si el proceso es endotérmico, puede ser conseguido un rendimiento superior a 3,23 moles de hidrógeno por mol de metano, pero en esta situación será necesaria la entrada externa de calor al reactor. Tanto la etapa de producción de hidrógeno como la regeneración del óxido metálico complejo del proceso pueden llevarse a cabo en reactores adiabáticos en los que el calor necesario (incluyendo el calor necesario para compensar las pérdidas de calor) está suministrado por el funcionamiento del proceso químico. Esto reduce o elimina en estas condiciones de reacción la necesidad de proporcionar calor externo, lo que implica la utilización de aleaciones caras para la etapa necesaria de transferencia de calor.

En una realización de la presente invención, el óxido metálico complejo particular utilizado en la producción de hidrógeno puede ser seleccionado para proporcionar un proceso autotérmico, y aproximadamente termoneutro, y ligeramente exotérmico. El proceso de la presente invención proporciona de este modo una flexibilidad termodinámica en la utilización de un óxido metálico complejo seleccionado permitiendo el control del equilibrio de la entalpía de reacción y la temperatura de reacción. La disociación del óxido metálico complejo en la ecuación (4a), que describe la disociación del óxido metálico complejo a los dos óxidos binarios AO y BO_{n-x-1} , será generalmente una reacción endotérmica; la captura de dióxido de carbono para formar un carbonato metálico a, aproximadamente, 700°C , tal como se describe en la ecuación 4b, será generalmente exotérmica. Por lo tanto, existe la posibilidad de una mayor flexibilidad en el diseño de una etapa de reacción de síntesis de hidrógeno autotérmica o aproximadamente termoneutra, que sería posible con un óxido binario o una mezcla de óxidos binarios.

La ecuación 7 describe además que la cantidad teórica de vapor requerido es de 1,23 moles por mol de metano utilizado. Las realizaciones de la presente invención dan a conocer un proceso en el que se requiere menos vapor que en el reformado de metano con vapor convencional y, por lo tanto, se pueden conseguir ahorros de energía importantes. En el reformado de metano con vapor convencional, el metano y el vapor de agua se convierten en primer lugar en CO , H_2 y CO_2 , que se convierten posteriormente en un reactor de conversión por desplazamiento separado a una mezcla de H_2 y CO_2 . El exceso de vapor es necesario para mantener la actividad del catalizador en este reactor de conversión por desplazamiento. En el proceso de la presente invención, la mezcla de metano con vapor se convierte directamente en H_2 y CO_2 sin la necesidad de una etapa posterior de conversión por desplazamiento, y puede no ser necesario exceso de vapor. En una realización de la presente invención, la cantidad de vapor utilizado en la reacción es inferior a, aproximadamente, el 150 por ciento de la cantidad teórica necesaria. En otra realización, la cantidad de vapor utilizada en la reacción es inferior a, aproximadamente, el 110 por ciento de la cantidad teórica necesaria.

Puede prepararse una mezcla física del óxido metálico complejo y el catalizador de reformado de hidrocarburo con vapor y cargarse en un reactor de lecho catalítico empaquetado. En una primera etapa o de reacción, se introduce en el reactor una mezcla de vapor y el metano en la proporción deseada y los gases producto se retiran por una válvula de salida. La composición de los gases de salida de esta etapa de síntesis se puede controlar mediante técnicas estándar, tales como cromatografía de gases en línea.

En una segunda etapa o de regeneración, el óxido metálico complejo se regenera con aire; a continuación, la etapa de síntesis se repite. Estas dos etapas del proceso se pueden integrar en un proceso cíclico continuo para la generación de hidrógeno utilizando, como mínimo, dos reactores paralelos, en los que, como mínimo, un reactor funciona en la etapa de producción y, como mínimo, un reactor funciona en la etapa de regeneración.

La primera etapa del proceso o de síntesis se termina cuando la concentración de dióxido de carbono en el efluente del reactor aumenta por encima de un nivel predeterminado, que indica que la capacidad de captura del dióxido de carbono por el óxido metálico complejo se ha agotado. La segunda etapa del proceso o de regeneración se puede iniciar terminando la alimentación de hidrocarburos en el reactor mientras continúa el flujo de vapor de agua durante un período de tiempo suficiente para purgar los hidrocarburos residuales del recipiente reactor. El reactor puede despresurizarse hasta, aproximadamente, la presión atmosférica antes de la purga.

Se introduce aire u otro gas que contiene oxígeno en el reactor para efectuar la regeneración del óxido metálico complejo. El aire puede precalentarse externamente a la temperatura de regeneración en un intercambiador de calor

o por la combustión con un combustible en un quemador directo. La regeneración del óxido metálico complejo puede tener lugar espontáneamente con una mínima aportación o pérdida de calor, y puede efectuarse a temperaturas similares a las de la etapa de síntesis, es decir, a temperaturas en el intervalo de, aproximadamente, 450°C a, aproximadamente, 900°C y más específicamente en el intervalo de, aproximadamente, 600°C a, aproximadamente, 800°C. Por ejemplo, la regeneración del óxido metálico complejo puede efectuarse a temperaturas de hasta, aproximadamente, 150°C por encima de la temperatura de la etapa de producción. En una realización, la etapa de regeneración se efectúa a una temperatura de hasta, aproximadamente, 100°C por encima de la temperatura de la etapa de producción y, de forma ventajosa, a temperaturas de hasta, aproximadamente, 50°C mayores que la temperatura de la etapa de producción.

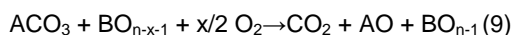
La estrecha correlación entre las temperaturas de la etapa de regeneración y la etapa de síntesis que es posible en el presente proceso conduce a una estabilidad mejorada del catalizador y reduce o elimina además la necesidad de proporcionar calor externo durante las etapas de reacción y regeneración. La reacción de metano y vapor en presencia de una mezcla de dos óxidos binarios, óxido de níquel y óxido cálcico, proporciona hidrógeno, carbonato cálcico y níquel metálico. En la etapa de regeneración, la reacción de carbonato cálcico para formar óxido cálcico y dióxido de carbono es un proceso altamente endotérmico. Este proceso altamente endotérmico se hace más favorable, como mínimo, en parte, por la oxidación exotérmica de níquel a óxido de níquel. Además, la reacción de oxidación de níquel es probable que tenga lugar más rápidamente que la descomposición del carbonato cálcico, dando lugar a un aumento en la temperatura del lecho de reacción y facilitando de este modo un mayor grado de descomposición del carbonato cálcico dado que la reacción de descomposición está controlada por un equilibrio. El aumento de la temperatura y la velocidad elevada de producción de dióxido de carbono que lo acompaña será necesariamente temporal y estará seguido por una disminución en la velocidad de evolución del dióxido de carbono. Por lo tanto, temperaturas más elevadas sostenidas son necesarias para una completa conversión de carbonato cálcico en óxido cálcico. Estos resultados están descritos en la patente de EE.UU. no. 6.007.699. Estas temperaturas más altas sostenidas en el reactor pueden crear problemas tales como, por ejemplo, la desactivación del catalizador de reformado de hidrocarburo con vapor convencional por sinterización.

En las realizaciones de la presente invención, la descomposición del carbonato producida en la etapa de síntesis, tal como se describe en la ecuación 7, es decir, ACO_3 , está impulsada además por la formación del óxido metálico complejo ternario o superior, etapa que es generalmente exotérmica y termodinámicamente espontánea. La reacción exotérmica supera en parte la descomposición endotérmica térmicamente desfavorable del carbonato metálico ACO_3 . Se cree que cuando se regenera el óxido complejo metálico, el carbonato metálico ACO_3 , (que puede ser, por ejemplo, carbonato cálcico) se descompone para dar dióxido de carbono junto con la formación del óxido metálico complejo ABO_n , no el óxido binario AO (que sería CaO en el ejemplo anterior). Esta química se describe por la ecuación siguiente:

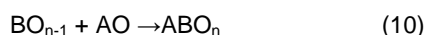


Si la etapa de producción (ecuación 7) comprende una reducción al estado metálico de, como mínimo, una de las especies componente B, entonces una primera etapa en la regeneración del óxido metálico complejo general ABO_n es la formación del óxido BO_{n-x-1} descrito anteriormente. A continuación, la etapa de regeneración procede tal como se describe en la ecuación 8.

Sin querer unirse a ninguna teoría, se cree que la reacción que conduce a la regeneración del óxido metálico complejo, tal como se describe en la ecuación 8, será térmicamente menos endotérmica, y por lo tanto más cercana a la termoneutralidad, y además termodinámicamente más espontánea que la reacción que conduce a la producción de una mezcla física de óxidos binarios según la siguiente reacción:



La ecuación 9 conduce a la producción de una mezcla de óxidos metálicos binarios individuales, que difiere de la de óxido metálico complejo monocomponente en las realizaciones de la presente invención. La fuerza motriz adicional para la generación de dióxido de carbono de la mezcla de óxido metálico complejo agotado que comprende ACO_3 y BO_{n-x-1} , surge de la formación generalmente favorable termodinámicamente del óxido metálico complejo a partir de sus componentes de óxidos binarios, tal como se describe a continuación:



Se cree que la mayor estabilidad global (es decir, entalpía de formación inferior, más negativa) del óxido metálico complejo puede surgir a partir del número de coordinación generalmente mayor de los iones óxido alrededor de los sitios metálicos A y B del óxido metálico complejo en comparación con la de los óxidos binarios precursores BO_{n-1} y AO . También se cree que, dado que la formación del óxido metálico complejo es generalmente un proceso espontáneo, el proceso puede estar acompañado por un cambio de energía libre pequeño y generalmente negativo. Por lo tanto, la regeneración del óxido metálico complejo general ABO_n a partir de la mezcla de óxido agotado, ACO_3 y BO_{n-x-1} , tal como se describe en la ecuación 8, será más exotérmica, es decir, más favorable, que la producción de óxidos binarios descritos en la ecuación 9. Además, debido a la energía libre (ΔG) menor de la

reacción de la ecuación 8, la reacción debe liberar dióxido de carbono a una temperatura más baja, y/o a una presión mayor de disociación de equilibrio de dióxido de carbono, que para el proceso de la ecuación 9. Por lo tanto, la regeneración del óxido metálico complejo puede efectuarse en condiciones que se aproximan más ajustadamente a la termoneutralidad que los sistemas convencionales y a temperaturas más bajas que los sistemas convencionales. Esto se ilustra en el ejemplo 15 (parte B) y el ejemplo 8 para la regeneración del óxido metálico complejo $\text{Ca}_2\text{MnFeO}_5$ de la presente invención.

El óxido metálico complejo regenerado tiene habitualmente una actividad muy similar a la del óxido metálico complejo original. Con ciclos repetidos, sin embargo, el óxido metálico complejo regenerado puede presentar características físicas ligeramente diferentes a las del óxido metálico complejo original. Por ejemplo, el óxido metálico complejo regenerado puede tener una distribución de partículas de tamaño ligeramente menor. Sin embargo, el óxido metálico complejo regenerado es suficiente para su utilización en el proceso y puede ser reciclado repetidamente.

En una realización de la presente invención, cada una de las dos etapas del proceso es autotérmica. Para lograr la máxima eficiencia energética, cada una de las dos etapas del proceso también debe ser, aproximadamente, termoneutra. Con el fin de llevar a cabo el funcionamiento autotérmico de la termoneutralidad, la composición del complejo metálico puede ser adaptada para este propósito tal como se discute a continuación.

El elemento o elementos metálicos del grupo de la fórmula general para el óxido metálico complejo $(\text{A}'_{x1}\text{Ca}_{x2}\text{Mg}_{x3})\text{x}(\text{B}'_{y1}\text{Mn}_{y2}\text{Fe}_{y3})_y\text{O}_n$ deben ser capaces de formar un carbonato metálico en las condiciones del proceso de generación de hidrógeno y en el curso del mismo mediante la reacción del óxido metálico complejo con dióxido de carbono (ecuaciones 3 y 4). Alguna orientación inicial para la elección de este elemento puede provenir de los datos disponibles de entalpía de reacción y de energía libre para la formación de carbonato a partir de la reacción del elemento con dióxido de carbono (ecuación 4b). Sin embargo, una segunda consideración es que el carbonato metálico formado debe ser capaz de formar el óxido metálico complejo con una liberación simultánea de CO_2 (ecuación 8).

Los elementos del componente "B" de la fórmula general del óxido metálico complejo se seleccionan del grupo de V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y mezclas de los mismos. Estos elementos son capaces de existir en forma de óxidos en, como mínimo, dos estados de oxidación y en las condiciones del proceso de producción de hidrógeno pueden estar presentes también en el estado de oxidación metálico o de valencia cero. Este componente "B" puede comprender además el mismo elemento en dos o más estados de oxidación diferentes, proporcionando de este modo un mayor grado de flexibilidad y control en la termoquímica general del proceso (ecuaciones 7 y 8).

Esta termoquímica global depende además de las variaciones de entalpía, ΔH , y de la energía libre de Gibbs, ΔG , para la formación del óxido metálico complejo a partir de sus óxidos binarios precursores (ecuación 10). L.A. Reznitskii en *Neorganisheskie Materialy (Materiales Inorgánicos)*, vol. 29, no. 3, págs. 386-389 "Estabilización entálpica de algunos óxidos complejos", y también L.A. Reznitskii en *Inorganic Materials*, vol. 32, n° 4, 1966, págs. 444-451, ha proporcionado métodos para estimar la entalpía de formación de óxidos complejos.

Las consideraciones anteriores en la selección y la utilización del óxido metálico complejo para las realizaciones de la presente invención se harán evidentes en los ejemplos experimentales 1-11 y en los cálculos termodinámicos ilustrativos y los resultados proporcionados en el ejemplo 15 para el óxido metálico complejo $\text{Ca}_2\text{MnFeO}_5$.

Aunque las realizaciones de la presente invención se han descrito anteriormente en términos de dos etapas de proceso cíclicas que requieren dos reactores, el proceso puede utilizar más de dos reactores. Por ejemplo, dependiendo de la duración de las etapas de producción y regeneración, pueden hacerse funcionar de una manera cíclica tres o más reactores que contienen el óxido metálico complejo y el catalizador de reformado con vapor. Si, por ejemplo, la etapa de regeneración es más larga que la etapa de producción de hidrógeno, pueden utilizarse tres reactores en los que uno opera en la etapa de producción mientras que los otros dos operan en la etapa de regeneración.

Los siguientes ejemplos ilustran las realizaciones de la presente invención pero no limitan la presente invención a cualquiera de los detalles específicos descritos en los mismos. El aparato de ensayo fue diseñado y construido para llevar a cabo experimentos descritos en estos ejemplos. La figura 1 muestra un diagrama esquemático del sistema experimental que se utilizó para evaluar el rendimiento de las combinaciones de óxidos metálicos complejos y catalizadores de reformado de metano con vapor para la generación de hidrógeno a partir de vapor/metano. El dispositivo experimental utilizó un reactor de lecho fijo convencional construido a partir de un tubo de acero inoxidable con un diámetro interno de 13 mm (1/2 pulgada). Una frita de cuarzo se colocó en el centro del tubo para soportar el lecho de catalizador, mientras que se insertó un termopar tipo K desde la parte superior con su punta justo en la superficie de la frita. Un segundo termopar de tipo K se colocó fuera del tubo y cerca del centro del tubo, pero dentro del horno tubular para controlar la temperatura de la reacción. Se llenaron ambos extremos del horno con un aislamiento de fibra de alta temperatura para minimizar los gradientes de temperatura axiales dentro del horno. Se utilizó un grado UHP de metano en la investigación como un sustituto para el gas natural. Se utilizó argón como un gas diluyente durante la reacción y como gas de purga antes de la regeneración. Se utilizó 20% de

oxígeno/argón como aire artificial durante el proceso de regeneración. Todos los gases se obtuvieron de Nacional Welders supply. El agua líquida se bombeó a través de una bomba Isco (modelo 314, LC5000, 260D) dentro de una zona de precalentamiento del reactor para formar vapor antes de mezclarlo con el metano y el argón. El análisis de gases se llevó a cabo con un cromatógrafo de gases MTI micro (modelo M200), equipado con dos columnas. La columna A se empaquetó con tamiz molecular 5A para la separación de monóxido de hidrógeno, el metano y el carbono, mientras que la columna B se empaquetó con un Hayesep A para la separación de dióxido de carbono, etano, etileno, propano y propileno. Las temperaturas del horno para las columnas A y B fueron de 110 y 80°C, respectivamente. El vapor de agua de la corriente de producto se separó mediante un enfriador instalado antes del CG. El CG fue calibrado de forma rutinaria con una mezcla de 1% de hidrógeno, metano, monóxido de carbono y dióxido de carbono equilibrado en argón (adquirido de Matheson Gas Products, Inc.).

EJEMPLO 1

Métodos para la preparación de óxidos metálicos complejos, incluyendo óxidos con metales catalíticos *in situ*

Los óxidos metálicos complejos se prepararon mediante una variedad de procesos tal como se indica en la tabla 1. Los métodos utilizados incluyeron el método cerámico en el que los óxidos componentes se calientan juntos, el método de flujo utilizando sales fundidas y la descomposición térmica de carbonatos coprecipitados. Las referencias con respecto a estos procesos de síntesis se presentan conjuntamente con la tabla 1.

Los óxidos metálicos complejos utilizados para la investigación de la reacción de reformado de metano con vapor se prepararon mediante el método de precursor de carbonato, tal como se ha descrito por K. Vidyasagar y otros "Una ruta conveniente para la síntesis de óxidos complejos utilizando precursores en solución sólida" ("A Convenient Route for the Synthesis of Complex Oxides Employing Solid-Solution Precursors"), en *Inorganic. Chem.* (23), 1984, 1206-1210.

Como trabajo de evaluación inicial para identificar óxidos complejos metálicos potencialmente útiles, se controló la reversibilidad de la reacción de cada óxido metálico con dióxido de carbono (en ausencia de cualquier coalimentación de hidrocarburo) utilizando un instrumento de análisis termogravimétrico-análisis termodiferencial simultáneo (DTA-TGA), en el que la muestra se expuso a atmósferas de dióxido de carbono y de oxígeno. Normalmente, el óxido se puso en contacto con un flujo de dióxido de carbono y la temperatura se aumentó a continuación lentamente mientras se registraron los cambios en el peso y el caudal de calor hacia la muestra o desde la misma. A continuación, la muestra carbonatada se trató con oxígeno.

El residuo TGA de cada experimento se analizó por difracción de rayos X en polvo para identificar los productos de reacción. La tabla 1 enumera óxidos complejos metálicos que se encontraron de esta forma que reaccionan de forma reversible con dióxido de carbono por la química definida. Normalmente, el óxido metálico complejo, $A_xB_yO_n$ reacciona con CO_2 para producir el carbonato metálico ACO_3 y un óxido binario o complejo inferior en algunos casos con evolución de O_2 . La temperatura necesaria para una regeneración del óxido metálico complejo con oxígeno es menor que la de una disociación del carbonato a sólo el óxido metálico binario (ver los datos de temperatura en la tabla 1). Es importante señalar que este método para identificar candidatos adecuados tiene limitaciones si se utiliza por sí mismo, porque los compuestos tales como el Ca_2MnFeO_5 muestran poca reactividad hacia el dióxido de carbono en las condiciones de la TGA, pero son activos en reformado de metano con vapor, tal como se muestra mediante los ejemplos 8 y 10 a 13 siguientes. Esto puede ser debido a la alta estabilidad cinética del óxido metálico complejo en condiciones no reductoras.

a. Preparación de $Ca_2CO_2O_5$

Se prepararon soluciones 0,50 M de $Ca(NO_3)_2$ y 0,50 M $Co(NO_3)_2$ y se coprecipitaron con una solución 1,0 M de $NaHCO_3$ a temperaturas cercanas al punto de ebullición, mientras que se hacía pasar dióxido de carbono gas a través de la solución. Una vez que se completó la precipitación, se aisló y se secó el precipitado, primero a temperatura ambiente en aire durante 1 día y después a vacío durante 1-2 días a 90-100°C. El producto se identificó como $CaCo(CO_3)_2$ mediante difracción de rayos X en polvo y tenía la estructura de aragonita ($CaCO_3$). El precursor $CaCo(CO_3)_2$ se calentó a 650°C durante 6 horas bajo un flujo de oxígeno y se dejó enfriar lentamente a temperatura ambiente para dar $Ca_2CO_2O_5$.

b. Preparación de Ca_2FeMnO_5 :

Se prepararon soluciones 0,50 M de $Ca(NO_3)_2$, 0,25 M de $MnCl_2$ y 0,25 M de $Fe(NO_3)_3$ y se coprecipitaron con una solución 1,0 M de $NaHCO_3$ a una temperatura próxima al punto de ebullición, mientras que se hacía pasar dióxido de carbono gas a través de la solución. Una vez que se completó la precipitación, se aisló y se secó el precipitado, primero a temperatura ambiente en aire durante 1 día y después a vacío durante 1-2 días a 90-100°C. El producto se identificó como $Ca_2FeMn(CO_3)_5$ por difracción de rayos X en polvo y se calcinó a 730°C durante 10 horas bajo un flujo de oxígeno para producir Ca_2FeMnO_5 . El Ca_2FeMnO_5 se caracterizó por difracción de rayos X en polvo y se da en la figura 2 un gráfico de intensidad con respecto al ángulo 2 theta.

c. Preparación de fases mixtas de CaO y NiO:

Los esfuerzos para preparar CaNiO₂ de una sola fase a través del método precursor de carbonato no tuvieron éxito y en lugar de éste se obtuvo una mezcla de CaO y NiO de dos fases. Se preparó mediante el mismo método una mezcla de CaO y NiO con una estequiometría nominal de Ca₂NiO₃.

Se da a conocer la preparación de un óxido de calcio y níquel, que tiene una fórmula descrita de CaNi₄O₈, mediante intercambio de iones calcio por iones potasio en níquelato potásico a temperatura ambiente en soluciones acuosas en Kristallografiya vol. 29, 1984, 450-454, por Bityutskii, P.N. y Khitrova, V.I. La producción de níquelato cálcico (CaNiO₂) por combinación de óxido cálcico y óxido de níquel no se logró a 700°C, tal como se describe en el ejemplo 5 a continuación.

d. Preparación de Ca₂FeMnO₅, MgCaFeMnO₅ dopados con Ni y Ca₂FeMnO₅ dopado con Pt:

Se prepararon soluciones 0,50 M de Ca(NO₃)₂, 0,20 M de MnCl₂, 0,20 M de Fe(NO₃)₃, 0,10 M de Ni(NO₃)₂ y se coprecipitaron con una solución 1,0 M de NaHCO₃ a temperaturas cercanas al punto de ebullición, mientras que se hacía pasar dióxido de carbono gas a través de la solución. Después de que se completara la precipitación, el producto se separó por filtración y se lavó a fondo con agua desionizada. El precursor carbonato se obtuvo después de secar la muestra a temperatura ambiente durante 1 día y a continuación bajo vacío a 90-100°C durante 2 días. El óxido metálico final se preparó mediante calcinación del precursor carbonato a 730°C durante 10 h bajo un flujo de oxígeno. La composición del óxido metálico, obtenida a partir del análisis termogravimétrico, fue Ca₂FeMn(NiO)_{0,4}O₅.

Se preparó CaMgFeMn(NiO)_{0,4} de la misma manera utilizando Mg(NO₃)₂·6H₂O como fuente de magnesio. Utilizando el mismo método, se preparó Ca₂FeMnO₅ dopado con Pt mediante la coprecipitación de la solución 0,50 M de Ca(NO₃)₂, 0,25 M de MnCl₂, 0,25 M de Fe(NO₃)₃, 0,005 M H₂PtCl₆ con una solución 1,0 M de NaHCO₃. La composición final del óxido metálico, obtenida a partir de análisis de EDS y TGA, fue Ca₂FeMnO₅(Pt)_{0,01}.

Tabla 1
Óxidos metálicos complejos que reaccionan de forma reversible con CO₂

Óxido metálico	Rango de temperatura, °C, para la reacción con CO ₂	ecuación química durante la ganancia de peso	Temp. para la regeneración con O ₂ , síntesis del Óxido (referencias entre paréntesis)
Ca ₂ Co ₂ O ₅	275 - 802	6Ca ₂ Co ₂ O ₅ + 12CO ₂ = 12CaCO ₃ + 4Co ₃ O ₄ + O ₂	720°C, por desc. de carbonato a 650°C bajo O ₂ (1)
Ca ₂ Fe ₂ O ₅	266 - 680	2CaFeO _{2,5} + 2CO ₂ = 2CaCO ₃ + Fe ₂ O ₃	600°C, por desc. de carbonato a 800°C bajo O ₂ (1)
Ca ₂ CoMnO ₅	300 - 740	6Ca ₂ CoMnO ₅ + 6CO ₂ = 12CaCO ₃ + 3MnCo ₂ O ₄ + Mn ₃ O ₄ + O ₂	550°C, por desc. de Ca ₂ CoMn(CO ₃) ₅ a 700°C, O ₂ (1)
Ca ₂ FeCoO ₅	350 - 750	6Ca ₂ FeCoO ₅ + 6CO ₂ = 12CaCO ₃ + 2Fe ₃ O ₄ + 2Co ₃ O ₄ + O ₂	615°C, por desc. de Ca ₂ FeCo(CO ₃) ₅ a 700°C, O ₂ (1)
Ca ₂ CuO ₃	400 - 886	Ca ₂ CuO ₃ + 2CO ₂ = 2CaCO ₃ + CuO	700°C, por el método cerámico (2)
Sr ₂ Co ₂ O ₅	433 - 1100	2Sr ₂ Co ₂ O ₅ + 4CO ₂ = 4SrCO ₃ + 4CoO + O ₂	846°C, por el método cerámico (3)
SrCoO _{2,52}	400 - 1100	SrCoO _{2,52} + CO ₂ = SrCO ₃ + CoO + 0,26CO ₂	820°C, por el método cerámico inactivado (4)
Sr ₂ Ni ₂ O ₅	420 - 1100	2Sr ₂ Ni ₂ O ₅ + 4CO ₂ = 4SrCO ₃ + 4NiO + O ₂	934°C, por el método de flujo a 1000°C (5)
Sr ₄ Ni ₅ O ₁₁	404 - 1100	Sr ₄ Ni ₅ O ₁₁ + 5CO ₂ = 5SrCO ₃ + 4NiO + O ₂	939°C, por el método de flujo a 700 °C (6)
Sr _{0,9} Ba _{0,1} NiO _{2,5}	627 - 1100	20Sr _{0,9} Ba _{0,1} NiO _{2,5} + 20CO ₂ = 18SrCO ₃ + 2BaCO ₃ + 20NiO + 5O ₂	892°C, a 700°C bajo O ₂ (saturado con agua) (7)
Sr _{0,8} Ba _{0,2} NiO _{2,5}	660 - 1100	20Sr _{0,8} Ba _{0,2} NiO _{2,5} + 20CO ₂ = 16SrCO ₃ + 4BaCO ₃ + 20NiO + 5O ₂	837°C, a 700°C bajo O ₂ (saturado con agua) (7)
SrCuO ₂	538 - 1100	16SrCuO ₂ + 12CO ₂ = 8SrCO ₃ + 4Sr ₂ CuO ₂ (CO ₃) + 6Cu ₂ O + 3O ₂	820°C, por el método cerámico (8)
SrCuO ₃	618 - 1100	16Sr ₂ CuO ₃ + 28CO ₂ = 24SrCO ₃ + 4Sr ₂ CuO ₂ (CO ₃) + 6Cu ₂ O + 3O ₂	800°C, por el método cerámico (8)
BaNiO _{2,5}	480-1100	4BaNiO _{2,5} + 4CO ₂ = 4BaCO ₃ + 4NiO + O ₂	835°C, por el método cerámico bajo flujo de O ₂ (9)
BaNiO ₃	410 - 1100	2BaNiO ₃ + 2CO ₂ = 2BaCO ₃ + 2NiO + O ₂	987°C, a 700°C bajo O ₂ (9)
BaCuO ₂	400 a 934	BaCuO ₂ + CO ₂ = BaCO ₃ + CuO	804°C (10)

Referencias para la tabla 1:

- (1) Preparación de Ca₂Co₂O₅ y Ca₂Fe₂O₅, Ca₂COMnO₅, Ca₂CoFeO₅: K. Vidyasagar, Gopalakrishnan J. y C.N.R. Rao, Inorg. Chem. 1984, 23, 1206-1210.
- (2) Preparación de Ca₂CuO₃: R.S. Roth, C.J. Rawn, J.J. Ritter, y B.P. Burto, J. Am. Ceram. Soc. 1989, 72 (8), 1545.
- (3) Preparación de Sr₂Co₂O₅: J. Rodríguez y J.M. González-Calbet, Mater. Res. Bull. 1986, 21, 429
- (4) Preparación de SrCoO_{2,52}: Y. Takeda, R. Kanno, T. Takeda, O. Yamamoto, M. Takano y Y. Bando, Z Anorg. Allg. Chem. 1986,

540, 259.

(5) Preparación de $\text{Sr}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$: Y. Takeda, T. Hashino, H. Miyamoto, F. Kanamaru, S. Kume y M. Koizumi, J. Inorg. Nucl. Chem. 1972, 34, 1599. El compuesto se sintetizó por primera vez por Takeda, pero no fueron capaces de repetir el proceso (El producto siempre contiene algo de NiO sin reaccionar). El método que utilizan los presentes inventores es nuevo. Se sintetizó $\text{Sr}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ mezclando cantidades estequiométricas de $\text{Sr}(\text{OH})_2$ y NiO. La mezcla se molió en un mortero de ágata y se combinó con una cantidad apropiada de KOH. La mezcla de reacción se calentó durante 30 minutos a 1000°C y se dejó enfriar a temperatura ambiente. El producto cristalino se aisló a partir del material fundente soluble.

(6) Preparación de $\text{Sr}_4\text{Ni}_5\text{O}_{11}$: J. Lee, G. Holland, J. Solid. State Chem. 1991, 93, 262.

(7) Preparación de $\text{Sr}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{NiO}_{2,5}$, $\text{Sr}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{NiO}_{2,5}$, BaNiO_3 : R.J. Marcisak, L. Katz, J. Solid. State. Chem. 1978, 24, 295.

(8) Preparación de SrCuO_2 y Sr_2CuO_3 : Y. Wang, B.A. Scott, B.-H. Chen, D. Walker, Physica C 1997, 52, 275.

(9) Preparación de $\text{BaNiO}_{2,5}$: M. Arjomand, D.J. Machin, J. Chem. Soc. Dalton, 1975, 1055.

(10) Preparación de BaCuO_2 : M. Arjomand, D.J. Machin, J. Chem. Soc. Dalton, 1975, 1061.

EJEMPLO 2:

Rendimiento de la combinación de $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ y 1% de Pt/ZrO_2 en el proceso de síntesis de H_2

5 Se mezclaron físicamente 6,0330 g del óxido metálico complejo $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ y 1,0548 g de 1% Pt/ZrO_2 catalizador de reformado de metano con vapor, y se tamizó utilizando una malla de 14 a 20 (1,4 mm a $850\ \mu\text{m}$) antes de cada utilización. A continuación, se transfirieron los reactivos a la cámara del reactor, y el sistema se purgó a fondo con argón. La temperatura del reactor y las trazas de calor se fijaron en 650°C y 170°C respectivamente, y la temperatura del generador de vapor se fijó en 250°C . Tras la estabilización de la temperatura, se encendió un registrador de temperatura. Después de 10 minutos se encendió la bomba de suministro de agua, seguido del flujo de metano. Los caudales de metano, vapor y argón fueron 40 sccm, 120 sccm y 80 sccm, respectivamente, a una presión total de, aproximadamente, 210 KPa (30 psia). El análisis CG de los gases que salen del reactor se inició y se repitió en intervalos de 2 minutos a lo largo de cada experimento.

15 Al término de la recolección de datos, se apagaron las líneas de metano y vapor de agua. El sistema del reactor se purgó con gas argón durante varias horas hasta que el análisis CG mostró que la concentración de hidrógeno fue mínima. En ese momento, la temperatura del reactor se elevó a 700°C . Después de la estabilización de la temperatura, se apagó el gas argón y se encendió un suministro de 20% de oxígeno/argón para iniciar el proceso de regeneración. (Se utilizó argón en lugar de nitrógeno como gas diluyente inerte en estos experimentos de laboratorio para facilitar el análisis de CG.) El tiempo necesario para el proceso de regeneración varía. Habitualmente, el proceso de regeneración llevó desde, aproximadamente, 4 a, aproximadamente, 5 horas.

25 La figura 3 muestra el gráfico de la velocidad de producción de gas de hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, y la velocidad de consumo de alimentación de metano en función del tiempo en funcionamiento. El proceso de reacción se puede dividir generalmente en cuatro regiones. La primera región, que duró desde el momento de la iniciación de la reacción hasta, aproximadamente, 15 minutos después de la iniciación, es un período que se refiere en general a la combustión de metano. La reacción en esta región es altamente exotérmica, como se demuestra cualitativamente por un aumento de la temperatura. La segunda región de la reacción es de, aproximadamente, 15 minutos a, aproximadamente, 35 minutos. En esta región, se logró una conversión promedio de metano a hidrógeno de, aproximadamente, el 36%. La relación de hidrógeno producido a metano consumido aumentó en esta región a, aproximadamente, 3,75, mientras que las cantidades de monóxido de carbono y dióxido de carbono producido fueron insignificantes. Excluyendo el metano sin reaccionar, el gas producto fue del 98% en hidrógeno. En la segunda región, la reacción fue moderadamente exotérmica.

35 En la tercera región, la cantidad de dióxido de carbono producido aumentó rápidamente. La relación de hidrógeno producido a metano consumido fue, aproximadamente, de 3,71, pero el gas producto tenía una pureza inferior de hidrógeno. No se detectó monóxido de carbono por CG en esta etapa y sólo apareció en la cuarta región. La cuarta región se inició después de aproximadamente 55 minutos de la iniciación. En esta región, la reacción cambió gradualmente desde exotérmica a endotérmica tal como se esperaba para una reacción convencional de reformado de metano con vapor. Después de la terminación de esta reacción de síntesis, el sistemas se purgó abundantemente con argón y el óxido metálico complejo se regeneró con 20% de oxígeno/argón. La figura 4 muestra la velocidad de producción de dióxido de carbono en función del tiempo durante este proceso. La velocidad de producción de dióxido de carbono aumentó gradualmente inicialmente, pero la velocidad aumentó rápidamente después de, aproximadamente, 70 minutos debido a una reacción exotérmica a este punto, tal como se indica cualitativamente por un aumento de la temperatura. Después de 100 minutos, la velocidad de producción de dióxido de carbono comenzó a disminuir. Se produjeron un total de 16,88 mmol de dióxido de carbono en 395 minutos. El dióxido de carbono liberado durante la etapa de purga no se recogió.

50 EJEMPLO 3

Proceso de síntesis de hidrógeno utilizando un óxido metálico complejo regenerado repetidamente

55 La síntesis del catalizador y la regeneración del sistema descrito en el ejemplo 2 se repitieron diez veces y se representó en la figura 5 la velocidad de producción de gases en funcionamiento en función del tiempo para el

undécimo ciclo de alimentación de la reacción. Los resultados obtenidos fueron muy similares a los obtenidos en el ejemplo 2. Sin embargo, la reacción en el presente ejemplo se divide para mayor claridad dividido en cinco regiones. La primera región fue la combustión de metano altamente exotérmica. La producción de hidrógeno se incrementó rápidamente durante la segunda región, a un tiempo de, aproximadamente, 15 minutos a, aproximadamente, 40 minutos después del inicio de la reacción. En una tercera región, la reacción se volvió aproximadamente termoneutra, permaneciendo de este modo hasta que el óxido metálico complejo estaba saturado de dióxido de carbono a un tiempo de, aproximadamente, 100 minutos. Se obtuvo una proporción máxima de hidrógeno a dióxido de carbono de 43,7 después de aproximadamente 34 minutos de la reacción cuando el promedio de hidrógeno producido con respecto a metano consumido fue de 3,55. La conversión promedio de metano fue del 24% y la pureza del hidrógeno, con exclusión de metano, fue del 95%. En una cuarta región, la producción de dióxido de carbono aumentó hasta, aproximadamente, 140 minutos. En este momento, la reacción entró en una quinta etapa, en la que el óxido se agotó mayoritariamente y se llevó a cabo esencialmente el reformado catalítico de metano con vapor convencional, que conduce a la producción de una mezcla de hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono.

EJEMPLO 3A

Regeneración del catalizador de óxido metálico complejo

La figura 6 muestra la regeneración del óxido metálico complejo con oxígeno y argón. La etapa de regeneración se controló mediante la velocidad de producción de dióxido de carbono y la temperatura del reactor. La regeneración del óxido metálico complejo implicó cuatro etapas. La primera etapa se extiende desde el momento que se apagan las alimentaciones de vapor y metano hasta aproximadamente 50 minutos más tarde. En una segunda etapa, el sistema se purgó con argón hasta, aproximadamente, 400 minutos después de apagar la alimentación de vapor y el metano, a continuación se apagó el suministro de argón y se introdujo un flujo de 20% de oxígeno/argón. Durante la tercera etapa, se aceleró la producción de dióxido de carbono y alcanzó un máximo a 140 minutos después de la primera entrada de 20% de oxígeno/argón. El aumento de la producción de dióxido de carbono se cree que es debido en parte a una reacción exotérmica que tiene lugar durante este período, tal como se indica por un aumento en la temperatura del lecho de, aproximadamente, 710°C a, aproximadamente, 740°C. En la cuarta etapa, la velocidad de producción del dióxido de carbono disminuyó gradualmente, y se volvió mucho más lenta durante las etapas finales de la regeneración. La velocidad de producción de dióxido de carbono después de, aproximadamente, 1295 minutos de calentamiento fue muy baja, aproximadamente, 0,01 mmol/min, y estaba aún disminuyendo. Se cree que esto indica que el óxido metálico complejo puede ser regenerado sustancialmente. La cantidad total de dióxido de carbono generado durante este periodo fue de 36,3 mmol, en comparación a los 43,7 mmol de CO₂ asumiendo una formación cuantitativa de CaCO₃ a partir del óxido metálico complejo Ca₂CO₂O₅.

EJEMPLO 4:

Síntesis de hidrógeno y regeneración de óxido metálico complejo Ca₂CO₂O₅ utilizando un calorímetro de reacción *in situ*

(A) Diseño y construcción del calorímetro de reacción

En los ejemplos 2 y 3, se utilizó una única sonda de temperatura del reactor para seguir cualitativamente los cambios de calor en los procesos de síntesis de hidrógeno y regeneración del óxido metálico complejo. El calor de reacción se midió *in situ* como una función del tiempo de reacción. En el ejemplo 4 y los ejemplos sucesivos, se utilizó un calorímetro de reacción para caracterizar las reacciones y se ilustra esquemáticamente en la figura 7. El sistema de calorímetro de reacción comprendía múltiples termopares en un tubo de reacción o reactor de prueba para determinar las temperaturas en diferentes lugares en el lecho de catalizador, para la comparación con las temperaturas en posiciones similares en un tubo de reacción de referencia sin catalizador. Una sonda con un perfil de seis puntos que comprende seis sensores térmicos se colocó dentro de la sonda, los sensores espaciados por igual 19 mm (3/4 pulgadas) de separación a partir de la punta de la sonda. La sonda tuvo, aproximadamente, 6 mm (1/4 de pulgada) de diámetro, con una cubierta de aleación de Inconel 600. Se utilizó un registrador "hyperlogger" construido por Omega Engineering Inc. (Omega.com) para registrar simultáneamente los datos de los 12 sensores (2 x 6). Con el fin de medir los cambios de temperatura, se utilizó un reactor de referencia que era idéntico en todos los aspectos al diseño, material de construcción y la forma física del reactor de prueba. Se construyeron dos tubos idénticos con un diámetro interior de 13 mm (1/2 pulgada) utilizando Incoloy 800HT.

Tal como se muestra en la figura 7, el tubo de muestra se conectó a una junta transversal a través de la cual se conecta el tubo de vapor, la entrada de gas, y los termopares. La parte inferior del tubo de muestra está conectada a una trampa de frío a través de una junta Swagelok. El tubo de referencia se unió a una junta Swagelok tipo T a través de la que se conectaron la entrada de argón y los termopares. La línea de vapor se conectó a este tubo. La parte inferior de este tubo se conecta a una salida de gas. A efectos de que el total del lecho de catalizador esté a una misma temperatura ambiental, se utilizó un horno de tubo vertical dividido para alojar a los dos reactores. El horno tenía un diámetro interior de, aproximadamente, 60 mm (2,375 pulgadas) y una longitud de, aproximadamente, 305 mm (12 pulgadas). Se aislaron ambos. Se utiliza para calibrar el sistema estándares de óxido

15% NiO/SiO₂ y 10% NiO/SiO₂. Estos dos materiales NiO soportados se tamizaron y se empaquetaron de la misma manera que se hizo para la síntesis de hidrógeno. En primer lugar se redujeron los catalizadores, y a continuación, se controlaron sus reacciones de oxidación a 650°C de termoquímica conocida y sus cambios de temperatura en función del tiempo. Se elaboró una curva de calibración y se utilizó para los cálculos posteriores de calor de reacción.

(b) Síntesis de hidrógeno y regeneración del óxido metálico complejo utilizando el calorímetro de reacción

Se ejecutó la reacción de síntesis de hidrógeno utilizando el óxido metálico complejo CaCo₂O₅ y el catalizador de reformado de metano con vapor 1% Pt/ZrO₂ descrito en los ejemplos 2 y 3 a las mismas condiciones utilizando este reactor calorímetro diferencial. Los resultados se presentan en la combinación de las figuras 8A y 8B. La figura 8B muestra el perfil de temperatura para la reacción de reformado de metano con vapor llevada a cabo en presencia de Ca₂Co₂O₅ y 1% Pt/ZrO₂ con el nuevo reactor, mientras que en la figura 8A adjunta se representan con respecto al tiempo la velocidad de producción de hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono, y la velocidad de consumo de metano. Puesto que hay seis sensores para cada tubo, se obtuvieron seis perfiles diferenciales de temperatura axiales. La diferencia de temperatura entre el tercero de los termopares en la secuencia de cada tubo se evaluó como representativa e indicativa del calor de reacción en el presente ejemplo y también en los ejemplos siguientes.

El análisis de la termoquímica del proceso de reacción se inició por el ajuste a curva de los datos de temperatura en la figura 8B utilizando la función de interpolación del software Kaleidagraph (Synergy Software, Inc.). Para mayor claridad, este ajuste a la curva no se muestra en la figura 8B y los gráficos "B" de los siguientes ejemplos. Se observaron cuatro regiones distintas. En una primera región (1), el metano y el catalizador contactan inicialmente. El perfil de la temperatura de reacción muestra un pico grande hacia arriba, indicativo de que tiene lugar un proceso de gran exotermicidad al comienzo de la reacción. Utilizando una curva de calibración, se calculó que el calor generado durante esta región fue de -56,6 Kcal generado por mol de metano consumido, durante un período de 18 minutos. La segunda región (2) fue aproximadamente termoneutra, y siguió una región ligeramente endotérmica (3) que corresponde a 8,1 Kcal por mol de metano consumido. Las regiones 2 y 3 tuvieron una duración total de aproximadamente 25 minutos y corresponden a la generación de hidrógeno convirtiéndose el dióxido de carbono en carbonato cálcico. A medida que el óxido se saturó con dióxido de carbono, la reacción progresó gradualmente a una cuarta región (4) con una endoterma de, aproximadamente, 18,7 Kcal de calor por mol de metano consumido.

Tras una separación física del óxido metálico complejo Ca₂Co₂O₅ y el 1% Pt/ZrO₂ catalizador de reformado de metano con vapor, se regeneró el Ca₂Co₂O₅ agotado a 700°C bajo 20% de oxígeno/argón a una velocidad de flujo de 80 sccm. La figura 9A muestra la velocidad de dióxido de carbono liberado del óxido metálico complejo en función del tiempo en funcionamiento. Tiene lugar un proceso exotérmico cuando el gas de alimentación se conmuta de argón a 20% de oxígeno/argón. Este proceso exotérmico duró, aproximadamente, 60 minutos, y se calculó utilizando la curva de calibración, que produjo -40 Kcal de calor por mol de dióxido de carbono en la reacción. Debido a esta reacción exotérmica, la velocidad de producción de dióxido de carbono aumentó rápidamente a partir de una velocidad inicial de 0,03 mmol/min a una velocidad de 0,14 mmol/min, punto después del que la velocidad disminuyó gradualmente. Después de los primeros 60 minutos de regeneración, en el que domina un proceso exotérmico, siguió un proceso cercano a la termoneutralidad hasta el final de la reacción de regeneración. Habitualmente, la etapa de regeneración requiere aproximadamente, 6 horas para la regeneración completa del óxido metálico complejo agotado.

EJEMPLO 5

Ejemplo comparativo de la utilización de mezclas de óxido cálcico, CaO y óxido de níquel, utilizando NiO con catalizador de reformado de metano con vapor Pt/ZrO₂

Se prepararon dos mezclas de CaO/NiO con diferentes proporciones de metal, 1:1, CaO:NiO (nominalmente "CaNiO₂") y 2:1 CaO:NiO (nominalmente "Ca₂NiO₃"). Se coprecipitaron soluciones 0,50 M de Ca(NO₃)₂ y 0,50 M (0,25 M para Ca₂NiO₃) de Ni(NO₃)₂ con una solución 1,0 M de NaHCO₃ según el mismo proceso descrito anteriormente para la preparación de Ca₂Co₂O₅. Los precursores se calentaron a 750°C durante 10 horas (12 horas para "Ca₂NiO₃") bajo flujo de oxígeno. Las mezclas mostraron difracción de rayos X en polvo (figuras 28 y 29) que eran mezclas físicas de los óxidos, no óxidos metálicos ternarios complejos. Se llevó a cabo una reacción de reformado de metano con vapor utilizando esta mezcla de CaO:NiO 1:1 y 1% Pt/ZrO₂. La figura 10A muestra las velocidades de producción de hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono y metano en función del tiempo en funcionamiento. Al igual que en la reacción catalizada por Ca₂Co₂O₅ descrita en los ejemplos anteriores, el proceso de reacción puede ser subdividido en varias regiones. El perfil de temperatura de la reacción exhibió múltiples picos exotérmicos y endotérmicos, tal como se muestra en la figura 10B. Entre 10 y 30 minutos después de la iniciación, se observó una región de producción sustancial de H₂ con poca producción de productos secundarios monóxido de carbono o dióxido de carbono.

La reacción de la regeneración del "CaNiO₂" nominal agotado se llevó a cabo a 700°C bajo 20% de oxígeno/argón. Se registraron la velocidad de producción de dióxido de carbono y los cambios de temperatura con el tiempo en

funcionamiento y se muestran en las figuras 11A y 11B, respectivamente. De acuerdo con los resultados anteriores, se observó una reacción exotérmica inicial, que se cree que es debida a la oxidación del níquel metálico a óxido de níquel. Esta reacción proporcionó 41,8 Kcal por mol de níquel. Sin embargo, este evento exotérmico sólo dio lugar a un incremento relativamente pequeño en la velocidad de producción de dióxido de carbono, que rápidamente volvió de nuevo a la velocidad inicial. En consecuencia, incluso después de más de 8 horas de calentamiento, había todavía una velocidad sustancial de producción de CO_2 (-0,035 mmol/min.), con lo que dicho " CaNiO_2 " no estaba todavía completamente regenerado, demostrando que éste no es una mezcla de óxidos práctica para la preparación de hidrógeno mediante el presente proceso.

De forma similar, la composición nominal " Ca_2NiO_3 ", una mezcla física de 2 partes de óxido cálcico, CaO , a una parte de óxido de níquel, NiO y, por lo tanto, tampoco un óxido ternario, tampoco fue completamente regenerado por calentamiento a 700°C durante 8 horas.

EJEMPLO 6

Generación de hidrógeno utilizando óxidos metálicos complejos CaMnO_3 y $\text{CaMnO}_{2,5}$

Se encontró que el óxido metálico complejo CaMnO_3 era reactivo con respecto al dióxido de carbono generado en las condiciones de reformado de metano con vapor de los ejemplos 2 a 5. Esto está en contraste con los resultados de análisis termogravimétrico (TGA) que no mostraron casi reacción entre el dióxido de carbono y CaMnO_3 . El óxido metálico complejo $\text{CaMnO}_{2,5}$ se obtuvo mediante la reducción lenta de CaMnO_3 bajo una atmósfera de hidrógeno, y se investigó su reactividad con respecto al dióxido de carbono en condiciones de reacción de reformado de metano con vapor. La figura 12A muestra que se produjo hidrógeno sustancialmente puro a partir de 5 a, aproximadamente, 35 minutos en funcionamiento. La adsorción de dióxido de carbono con $\text{CaMnO}_{2,5}$ fue mejor que la de CaMnO_3 . El perfil térmico de la reacción, figura 12B, mostró un pico exotérmico moderado al comienzo de la reacción, que se calculó como -15,5 Kcal/mol por mol de CH_4 consumido. Esta reacción exotérmica es mucho menor que la observada para CaMnO_3 . No se observó ningún régimen de proceso de termoneutro para $\text{CaMnO}_{2,5}$. Después de una reacción exotérmica inicial, se observó que el proceso fue un proceso cuya endotermicidad aumenta gradualmente.

EJEMPLO 7

Evaluación del óxido metálico complejo $\text{CaFeO}_{2,5}$

Se sintetizó el óxido metálico ternario $\text{CaFeO}_{2,5}$ y se evaluó en reacciones con el catalizador de reformado de metano con vapor 1% Pt/ZrO_2 a 650°C . Aunque se observó algo de producción selectiva de hidrógeno, se encontró que este óxido tiene poca actividad hacia una retención de dióxido de carbono tal como se indica por la producción inmediata de dióxido de carbono y monóxido de carbono. Además, se encontró que una reacción puramente endotérmica dominaba toda la reacción. Se entiende que la reacción puramente endotérmica es una característica térmica habitual de las reacciones de reformado de metano con vapor de estado estacionario.

EJEMPLO 8

Evaluación del óxido metálico complejo $\text{Ca}_2\text{MnFeO}_5$

Cuando la reactividad del óxido metálico complejo $\text{Ca}_2\text{MnFeO}_5$ con dióxido de carbono se investigó inicialmente por TGA-DTA (ejemplo 1), los análisis sugirieron que el óxido metálico complejo era no reactivo con respecto al dióxido de carbono por sí solo a altas temperaturas. Sin embargo, en las condiciones de reacción de reformado de metano con vapor, el óxido metálico complejo se volvió reactivo con respecto al dióxido de carbono. Esto se muestra en la figura 13A, que muestra que para los primeros 40 minutos en funcionamiento se produce hidrógeno con sólo niveles muy bajos de productos secundarios dióxido de carbono y monóxido de carbono. La figura 13B muestra el perfil térmico de la reacción, e incluye los cálculos que indican que se genera -25,9 Kcal de calor por mol de metano en los primeros 25 minutos de la reacción (es decir, desde el momento en que se encienden el metano y el vapor). La reacción exotérmica inicial fue seguida por un proceso que se llevó a cabo en condiciones prácticamente termoneutras. Durante este proceso aproximadamente termoneutro, la velocidad de producción de hidrógeno aumentó y se estabilizó a, aproximadamente, 1,5 mmol/min. La velocidad de conversión de metano fue relativamente baja del 24%, pero el hidrógeno producido fue del 96% de pureza excluyendo el contenido de CH_4 . Las velocidades de producción de dióxido de carbono y de monóxido de carbono comenzaron a aumentar rápidamente una vez que el óxido metálico complejo se agotó y, a continuación, tal como se esperaba la reacción se volvió una reacción endotérmica.

La regeneración de $\text{Ca}_2\text{MnFeO}_5$ se llevó a cabo a 700°C bajo una corriente de 20% de oxígeno/argón (esencialmente "aire artificial"). Los resultados de la etapa de regeneración se muestran en las figuras 14A y 14B. El proceso exotérmico inicial fue similar al observado en las reacciones descritas en los ejemplos anteriores. Sin embargo, el calor liberado era mucho menor. Se liberó un calor total de sólo -14,4 Kcal por mol de óxido metálico complejo durante los primeros 30 minutos de reacción. La velocidad de producción de dióxido de carbono, sin

embargo, también aumentó significativamente durante este período. Tal como se muestra en la figura 14B, la reacción exotérmica fue seguida por un proceso aproximadamente termoneutro hasta el final de la reacción. Se necesitaron, aproximadamente, 200 minutos para regenerar totalmente el óxido metálico. En este experimento, el registro de los datos de diferencia de temperatura sólo se inició en el punto en el que se introdujo el O_2/Ar .

5

EJEMPLO 9

Evaluación de óxidos metálicos complejos impregnados de Pt y NiO

10 Con el fin de aumentar la velocidad de conversión de metano, se impregnaron platino o níquel (como óxido de níquel, NiO) en el óxido metálico complejo durante su síntesis. La reacción de reformado de metano con vapor se llevó a cabo a $650^\circ C$ en las condiciones utilizadas en el ejemplo 8.

15 Las velocidades de conversión de metano en producción de hidrógeno en estado estacionario fueron del 76% para $Ca_2CO_2O_5$ (Pt) $_{0,01}$ /1% de Pt/ZrO $_2$ y del 71% de $Ca_2CO_2O_5$ (NiO) $_{0,4}$ /1% de Pt/ZrO $_2$, respectivamente. En comparación, el óxido metálico complejo ($Ca_2CO_2O_5$) por sí solo produce una conversión de metano de 36%. El dopaje por impregnación del óxido con un metal activo en el reformado de metano con vapor u óxido metálico precursor de catalizador mejoró enormemente la actividad de reformado de metano con vapor del sistema.

20 EJEMPLO 10

Evaluación de un óxido metálico complejo Ca_2FeMnO_5 dopado con NiO mezclado con un catalizador 1% de Pt/ γ -Al $_2O_3$

25 Los datos obtenidos en el ejemplo 3 demostraron que el catalizador 1% Pt/ZrO $_2$ se degradaba tras repetidos ciclos. Este problema de degradación del catalizador se trató posteriormente mediante la utilización de un catalizador comercial 1% de platino sobre γ -alúmina. El catalizador utilizado fue fabricado por Alfa Aesar, 26 Parkridge Road, Ward Hill, MA 01835-6904. Además, modificaciones del sistema de análisis dieron lugar a un volumen muerto inferior en la sección de análisis de los equipos que siguen al reactor. Esto condujo a un sistema de análisis capaz de una respuesta más rápida a los cambios de composición de gas en el reactor.

30

El ensayo de la reacción de reformado de metano con vapor se llevó a cabo en presencia de Ca_2FeMnO_5 (NiO) $_{0,4}$ mezclado con un catalizador de 1% de platino sobre γ -Al $_2O_3$. La figura 15A muestra las velocidades de producción de hidrógeno, metano, monóxido de carbono y dióxido de carbono en función del tiempo.

35

Tras una etapa inicial exotérmica (1), la velocidad de producción de hidrógeno aumentó rápidamente a más de 5,0 mmol/min con una velocidad de conversión de metano de 84%. La relación de hidrógeno a metano se mantuvo relativamente estable en torno a 3,36. Se observaron cantidades limitadas de dióxido de carbono y monóxido de carbono en esta región, y excluyendo el metano, se obtuvo el 98% de hidrógeno puro. Durante esta segunda etapa (2) una reacción ligeramente exotérmica, produciendo, aproximadamente, -8,7 Kcal por mol de metano consumido, se observó en el perfil de temperatura de reacción registrado como se muestra en la figura 15B. Esta etapa exotérmica duró aproximadamente 20 minutos y fue seguida por una tercera etapa en la que tuvo lugar una reacción endotérmica, la reacción que corresponde a la de agotamiento del óxido metálico complejo y la reacción que se mueve gradualmente hacia un estado estacionario de reformado de metano con vapor proceso. En la tercera etapa (3), se consumieron 16,5 Kcal de calor por mol de metano. En esta etapa, las velocidades de producción de dióxido de carbono y de monóxido de carbono comenzaron a aumentar hacia sus valores máximos de estado estacionario. También durante esta etapa la velocidad de producción de hidrógeno disminuyó ligeramente, dando un producto de pureza de hidrógeno inferior (94% excluyendo CH $_4$), junto con una proporción de conversión de metano disminuida del 76%. En este punto, se detuvo la reacción. Basado en el consumo de metano, aproximadamente 2 moles de dióxido de carbono fueron absorbidos por cada mol de óxido metálico complejo presente.

40

45

50

La regeneración del Ca_2FeMnO_5 (NiO) $_{0,4}$ se llevó a cabo en presencia del catalizador de Pt a $700^\circ C$ bajo 20% de oxígeno/argón a una velocidad de flujo de 80 sccm. La figura 16A muestra la velocidad de dióxido de carbono liberado por el óxido metálico con respecto al tiempo en funcionamiento. En la región que precede a la primera flecha que se muestra en la figura (aproximadamente 110 minutos en funcionamiento), el sistema había sido purgado con argón a $650^\circ C$ durante 2 horas para eliminar cualquier cantidad residual de hidrógeno. La temperatura se elevó a continuación a $700^\circ C$ y la velocidad de producción de dióxido de carbono aumentó de 0,04 mmol/min a 0,06 mmol/min. La segunda flecha indica el punto en el que se inició el flujo de 20% de oxígeno/argón. Un proceso exotérmico comenzó inmediatamente después de que el gas se cambió de argón a 20% de oxígeno/argón, y continuó durante aproximadamente 30 minutos tal como se ve en la figura 16B. El proceso proporcionó -28,7 Kcal/mol de óxido metálico complejo.

55

60

Esta exotermia fue mayor que la encontrada para la regeneración de Ca_2FeMnO_5 con el catalizador de platino que se describe en el ejemplo 8, que tenía un efecto exotérmico de -14,4 Kcal/mol. La diferencia en las exotermias se cree que es debida a la oxidación del níquel a óxido de níquel. Debido a esta reacción exotérmica, la velocidad de producción de dióxido de carbono aumentó de una velocidad inicial de 0,06 mmol/min a una velocidad de 0,18

65

mmol/min, después de lo cual la velocidad disminuyó gradualmente. Después de los primeros 30 minutos del proceso de regeneración en el que dominó el proceso exotérmico, siguió un proceso aproximadamente termoneutro hasta el final de la reacción de regeneración. En promedio tomó, aproximadamente, 5 horas para regenerar totalmente a 700°C el óxido metálico agotado.

5

EJEMPLO 11

Evaluación de $\text{Ca}_2\text{FeMnO}_5$ dopado con NiO/1% de Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con ciclos repetidos y a mayores presiones de alimentación

10

Se ensayaron el óxido metálico complejo y el catalizador del ejemplo 10 en condiciones reformado de metano con vapor durante varios ciclos de reacción y variando las condiciones de reacción y de regeneración. La figura 17A muestra las velocidades de producción de gas y la figura 17B muestra los cambios de temperatura con el tiempo en funcionamiento para el séptimo ciclo de alimentación y el perfil térmico de la reacción. Se observó un rápido inicio de la producción de hidrógeno, la producción se mantuvo durante, aproximadamente, 30 minutos y que tenía una velocidad de, aproximadamente, 3,5 sccm. La relación de hidrógeno a metano fue 3,20, con una conversión de metano del 66%. El hidrógeno, excluyendo el metano sin reaccionar, era el producto principal con niveles producidos de menos del 2% de monóxido de carbono y dióxido de carbono. La segunda etapa de la reacción se prolongó durante, aproximadamente, 35 minutos a, aproximadamente, 55 minutos después de la iniciación, y era aproximadamente termoneutra.

15

20

Después de 70 minutos en funcionamiento, la corriente de metano se apagó mientras que se mantuvieron el flujo de vapor y 80 sccm de argón. Este fue el punto de partida para este proceso de regeneración, que corresponde al tiempo = 0 minutos en la figura 18A. A los 80 minutos posteriores a este punto, se mezcló con el flujo de vapor un flujo de 80 sccm de 20% de oxígeno/argón. La velocidad de producción de dióxido de carbono y los cambios térmicos de esta secuencia de regeneración se muestran en estas figuras 18A y 18B. Se observó que una cantidad de dióxido de carbono se generó en el sistema incluso antes de que se añadiera el flujo de oxígeno. En el período de 0 a 80 minutos, una cantidad significativa de hidrógeno se produjo. Esta producción de hidrógeno puede estar relacionada con la endotermia que duró desde 0 a 30 minutos, como se ve en la figura 18B. Puesto que el nivel de metano se redujo drásticamente (durante un periodo de, aproximadamente, 5 minutos) desde el momento en que su flujo se apaga, este hidrógeno se cree que ha sido generado a partir de una química distinta a la de la reforma de metano con vapor, y es probable que se produjera a partir de una reducción del vapor por una forma reducida del óxido.

25

30

Una regeneración por esta secuencia de vapor seguida de oxígeno/argón/vapor dio como resultado una menor exotermia, -11,6 Kcal/mol (figura 18B), en comparación con las -28,7 Kcal/mol para las condiciones de regeneración del ejemplo 10. Al disminuir la velocidad de flujo de oxígeno/argón de 80 sccm a 20 sccm (figura 19A), fue posible reducir aún más la exotermia de la regeneración a -8,0 Kcal/mol (figura 19B).

35

Se cree que mediante la utilización de combinaciones seleccionadas de vapor y oxígeno/argón, no sólo se puede reducir el calor de la reacción de regeneración y posterior reacción de síntesis, sino que también puede reducirse el tiempo de regeneración. Cuando se utiliza solamente oxígeno/argón en 80 sccm, sin incluir el tiempo de purga, el proceso de regeneración requiere un mínimo de 300 minutos (figuras 16A y 16B). En la mezcla de vapor y alimentación de oxígeno/argón, una regeneración completa, incluido el tiempo de purga para el sistema, tomó 140 min (figuras 18A y 18B), que es, aproximadamente, tres veces el de la etapa de síntesis. Sin embargo, a una temperatura de regeneración de 750°C, tal como la que se ejemplifica en las figuras 20A y 20B para el sistema $\text{Ca}_2\text{FeMnO}_5(\text{NiO})_{0,4}/4\%$ de Rh en aluminato de litio del ejemplo 12, el tiempo de regeneración puede ser significativamente reducido a 40- 50 minutos que es cercano al tiempo requerido para la síntesis. En la regeneración que se muestra en las figuras 20A y 20B, el flujo de vapor se mantuvo durante 30 minutos después de que la síntesis terminara mediante la detención del flujo de metano. En los primeros 10 minutos, se mantuvo solamente el flujo de vapor, y la reacción fue ligeramente endotérmica, requiriendo 4,2 Kcal/mol. Posteriormente, se añadió flujo de 20% de oxígeno/argón y la reacción se volvió ligeramente exotérmica, produciendo -3,6 Kcal/mol.

40

45

50

Una reacción comparativa se llevó a cabo utilizando $\text{Ca}_2\text{FeMnO}_5(\text{Pt})_{0,01}$ sin mezclar el catalizador de reformado de metano con vapor. No se observó reacción significativa. Se cree que esto fue debido a la no existencia de hidrógeno suficiente para activar el catalizador de óxido de platino incluido. Esta situación podría ser mitigada mediante la utilización de un gas de alimentación de metano que contenga hasta, aproximadamente, un 3 por ciento molar de hidrógeno, tal como se utiliza comúnmente en la práctica industrial del reformado de metano con vapor, y se ilustra para otra combinación de óxido metálico complejo y catalizador de reformado de metano con vapor en el ejemplo 14.

55

60

En todos los ejemplos, la presión de alimentación total de vapor, metano y argón diluyente fue, aproximadamente, 210-240 KPa (30-35 psia). Dado que los sistemas de producción de H_2 a gran escala suelen funcionar a altas presiones (tales como, aproximadamente, 2100 KPa (300 psia)), el rendimiento de los sistemas de los ejemplos se investigó a 690 KPa (100 psia).

65

El sistema $\text{Ca}_2\text{FeMnO}_5(\text{NiO})_{0,4}$, 1% Pt / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se hizo reaccionar con 40 sccm de metano/120 sccm vapor/80 sccm de argón a 650°C, a una presión total de 717 KPa (104 psi), mantenida por un controlador de contrapresión situado apropiadamente. Las figuras 21A y 21B muestran los resultados de esta reacción. El hidrógeno se produce selectivamente a una velocidad de, aproximadamente, 4,5 mmol/min sin producir monóxido de carbono hasta cerca del final de la reacción, mientras que el contenido de dióxido de carbono fue inferior al 1%. La pureza del hidrógeno, con exclusión de metano, fue mayor que para la síntesis realizada a presiones más bajas.

EJEMPLO 12

10 Síntesis de hidrógeno utilizando $\text{Ca}_2\text{FeMnO}_5$ con un catalizador de 4% Rh/aluminato de litio

La reacción de reformado de metano con vapor se llevó a cabo utilizando $\text{Ca}_2\text{FeMnO}_5(\text{Pt})_{0,01}$ con 4% de rodio sobre aluminato de litio, disponible comercialmente de Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, PA, como el catalizador mezclado de reformado de metano con vapor. Los resultados se muestran en las figuras 22A y 22B. Se logró una velocidad de conversión de metano superior al 98% durante los primeros 12 minutos de la reacción. Este tipo de conversión es muy superior al valor calculado de conversión de equilibrio predicho del 90% para reformado de metano con vapor en las mismas condiciones de reacción, incluso en presencia de óxido cálcico solo como un captador de dióxido de carbono, es decir, sin óxido metálico complejo. La velocidad se logró en los 4 minutos posteriores a la iniciación de la reacción. La pureza del hidrógeno se mantuvo a un nivel tan elevado como 98%, y comenzó a aparecer dióxido de carbono y monóxido de carbono después de aproximadamente 12 minutos de reacción, momento en el que la conversión de metano disminuyó al 87%. Los datos registrados por los cambios de temperatura indican que la reacción procedió con dos exotermas, una de -32,6 Kcal/mol y la otra de -15,6 Kcal/mol.

Posteriormente, el segundo ciclo de reacción y los posteriores se llevaron a cabo con sólo la mitad de los caudales habituales de gases de alimentación. Se logró la misma conversión elevada de metano pero la reacción transcurrió durante un tiempo más largo. Las dos exotermas observadas durante el primer ciclo de alimentación se volvieron ligeramente menores en los ciclos posteriores. Las figuras 23A y 23B muestran los resultados obtenidos para el cuarto ciclo de reacción de esta secuencia de experimentos.

30 EJEMPLO 13

Síntesis con alimentación de vapor a metano de 2:1

Los ejemplos anteriores contienen reacciones de reformado de metano con vapor llevadas a cabo con una relación vapor/metano de 3:1. La reacción se efectuó posteriormente en una relación vapor/metano de 2:1. Se puede ahorrar energía en el proceso por la utilización de menos vapor de agua en la alimentación.

Las figuras 24A y 24B muestran las velocidades de producción de gas y los cambios de temperatura con el tiempo de reformado de metano con vapor utilizando $\text{Ca}_2\text{FeMnO}_5$ /catalizador mezclado de 4% Rodio/aluminato de litio. El perfil térmico de la reacción es similar a la de los ejemplos anteriores con una relación 3:1 de vapor/metano. Antes de la saturación del óxido metálico complejo con dióxido de carbono, la velocidad de conversión de metano varió entre el 82% y el 89%. Se observó un poco más de dióxido de carbono y monóxido de carbono en esta etapa de reacción utilizando vapor a metano 2:1 que para la relación de vapor/metano de 3:1. Esto da como resultado una pureza del hidrógeno algo menor del 92%, con exclusión de contenido de metano. Al término de la reacción, 2 moles de dióxido de carbono se adsorbieron por cada mol de óxido metálico complejo utilizado. Este resultado es el mismo que se observó en los ejemplos anteriores que utilizan vapor/metano 3:1. La regeneración del óxido metálico se llevó a cabo inicialmente purgando el sistema con argón, a continuación, a los 30 minutos, introduciendo un flujo gradualmente creciente de 20% oxígeno/argón a 750°C durante 150 minutos. Las figuras 25A y 25B muestran los resultados (para la figura 25B, el tiempo comenzó a partir del momento que se introdujo O_2/Ar). El calor generado por la primera reacción del óxido metálico complejo con oxígeno fue de -15,4 Kcal/mol. Esta etapa duró aproximadamente 50 minutos, y fue seguida por un proceso aproximadamente termoneutro que continuó hasta que la regeneración fue completa.

EJEMPLO 14

55 Síntesis de hidrógeno utilizando un óxido metálico complejo $\text{CaMgFeMnO}_5(\text{NiO})_{0,4}$ mezclado con un catalizador comercial 20% NiO/ Al_2O_3

La reacción de síntesis de hidrógeno que se describe en el presente ejemplo se llevó a cabo utilizando el óxido tetrametálico complejo, CaMgFeMnO_5 . El óxido metálico complejo había sido impregnado con óxido de níquel, NiO, como un precursor de catalizador de reformado de metano con vapor, durante su preparación, y posteriormente se mezcló con un catalizador comercial de reformado de metano con vapor 20% NiO/ Al_2O_3 comercialmente disponible de Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, PA. La ventaja y beneficio económico potencial en el presente ejemplo es que no se utilizó ni un metal noble ni un catalizador de metal precioso.

La alimentación comprendió una corriente 2:1 de metano a vapor, conteniendo el metano el 3 por ciento molar de hidrógeno. Las figuras 26A y 26B muestran los resultados. En los primeros 5 minutos se consumió metano sin la producción de hidrógeno, siendo el proceso aproximadamente termoneutro. Se cree que durante esta etapa, el óxido de níquel se redujo al níquel tanto por el hidrógeno y el metano, acompañado por la absorción de dióxido de carbono por el óxido metálico complejo. Posteriormente, se produjo hidrógeno, su velocidad de producción aumentó rápidamente y se mantuvo casi constante en 5-6 mmol/minuto. Del minuto 4 al 16, la velocidad de conversión de metano fue del 92%, con una relación de hidrógeno a metano de 2,67, una exotermia de -10,5 Kcal/mol de metano y una pureza del producto de 2% de dióxido de carbono y 0,74% de monóxido de carbono en hidrógeno.

10 EJEMPLO 15

Cálculo de la termodinámica de la síntesis de hidrógeno y la de regeneración del óxido para un proceso que utiliza el óxido metálico complejo $\text{Ca}_2\text{MnFeO}_5$ (en referencia al ejemplo experimental 8)

15 Etapa (a): Reacción de síntesis de hidrógeno

Ec. N°	Reacción	ΔH (700°C) (Kcal/mol)	ΔG (700°C) (Kcal/mol)
11	$\text{Ca}_2\text{MnFeO}_5 = 2\text{CaO} + \frac{1}{2}\text{Mn}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$	9,79*	13,8*
12	$\frac{1}{2}\text{Mn}_2\text{O}_3 = \text{MnO} + \frac{1}{4}\text{O}_2$	21,91	9,40
13	$\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{FeO} + \frac{1}{4}\text{O}_2$	33,20	19,63
14	$2\text{CaO} + 2\text{CO}_2 = 2\text{CaCO}_3$	-81,48	-13,29
15	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 2\text{CO}_2 + 7\text{H}_2$	31,27	-57,75
16 Neto:	$\text{Ca}_2\text{MnFeO}_5 + 2\text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 2\text{CaCO}_3 + \text{MnO} + \text{FeO} + 7\text{H}_2$	14,7	-28,2

* Los valores de entalpía (ΔH) y energía libre de Gibbs (ΔG) para la disociación de $\text{Ca}_2\text{MnFeO}_5$ a los óxidos binarios componentes (Reacción 11) se asume como los mismos que para la disociación del óxido complejo isoestructural $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ en 2CaO y Fe_2O_3 para el que se dispone de datos de la literatura (L. A. Reznitskii, Russ. J. Phys. Chem., 64 (18) 1990, págs. 1997-1999 y M. C. Dufour, P. Peurot, Rev. Chem. Miner. 6 (2) 1969, pág. 42)

El cálculo anterior es una ilustración de los procesos que se cree que se producen en el reformado de metano con vapor en presencia de $\text{Ca}_2\text{MnFeO}_5$ y su termoquímica correspondiente. La ecuación 11 representa la disociación del óxido metálico complejo (que es la inversa de la ecuación 10); las ecuaciones 12 y 13, la disociación reductiva de estos óxidos (binarios); reformado de metano con vapor con oxidación parcial limitada (ecuación 15) que es una ilustración de la ecuación 6 (en este ejemplo una relación $\text{O}_2:\text{CH}_4$ ligeramente diferente).

La reacción global (ecuación 16) representa una reacción de síntesis de H_2 muy favorable ($\Delta G \ll 0$) y ligeramente endotérmica ($\Delta H = 7,35$ Kcal/mol de CH_4).

La etapa (b): Regeneración del óxido complejo

Ec. N°	Reacción	ΔH (700°C)	ΔG (700°C)
17	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{MnO} + \text{FeO} = \frac{1}{2}\text{Mn}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$	-55,11	-29,03
18	$\frac{1}{2}\text{Mn}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{CaO} = \text{Ca}_2\text{MnFeO}_5$	-9,79	-13,8
19	$2\text{CaCO}_3 = 2\text{CaO} + 2\text{CO}_2$	+81,05	+12,88
20 Neto	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{MnO} + \text{FeO} + 2\text{CaCO}_3 = \text{Ca}_2\text{MnFeO}_5 + 2\text{CO}_2$	+16,15	-29,95

La reacción de regeneración del óxido complejo es muy favorable ($\Delta G \ll 0$) y ligeramente endotérmica. Nótese que para la combinación de sólo las reacciones 18 y 19: $2\text{CaCO}_3 + \frac{1}{2}\text{Mn}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{CaO} + 2\text{CO}_2 + \text{Ca}_2\text{MnFeO}_5$

Una $\Delta G = -0,9$ Kcal/ 2CaCO_3 en comparación con una $\Delta G = 12,88$ Kcal/ 2CaCO_3 para la disociación del carbonato cálcico en CaO y CO_2 para la reacción 19 anterior. Esto demuestra claramente cómo la formación del óxido complejo puede ayudar en la liberación de CO_2 de carbonato cálcico, es decir, permitir una regeneración del óxido agotado a una temperatura más baja y/o una mayor presión parcial de CO_2 de lo que sería posible.

35 Enseñanzas específicas de los ejemplos 2 a 11

El ejemplo 2 muestra que la combinación $\text{Ca}_2\text{CO}_2\text{O}_5$, 1% Pt/ZrO₂ reacciona con una alimentación 3:1 de CH_4 , vapor diluido con Ar a 650°C proporcionando durante un tiempo sustancialmente H_2 , con niveles bajos de CO y CO_2 que lo acompañan. Cuando después de este período, el óxido metálico complejo está "agotado" (en términos de su capacidad oxidativa y de reducción de CO_2), tiene lugar esencialmente reformado de metano con vapor convencional (RMV) dando como resultado un producto que está cerca de la mezcla en equilibrio esperada de H_2 , CO y CO_2 . El óxido agotado puede ser regenerado, como mínimo, sustancialmente, mediante el flujo de una corriente de O_2/Ar (aire artificial).

El ejemplo 3 enseña que la etapa de síntesis en el ejemplo 2 se puede realizar repetidamente utilizando la misma combinación de óxido metálico complejo/catalizador de RMV, utilizando después de cada etapa de síntesis, tales H_2 el proceso de regeneración del ejemplo 2. Cabe señalar, sin embargo, que si bien se observa la misma "secuencia"

de producto después de ciclos repetidos, la producción máxima de H₂ disminuye una cierta cantidad (ver la figura 5) y se atribuyó a una desactivación parcial de este catalizador de Pt/ZrO₂ por el proceso de regeneración oxidativa (véase ejemplo 8), no a una degradación del óxido metálico complejo.

5 El ejemplo 4 describe una síntesis de H₂ y regeneración con Ar/O₂ con Ca₂CO₂O₅, la misma combinación de óxido y catalizador que en los ejemplos 2 y 3, pero ahora realizada utilizando el calorímetro de reacción descrito. La observación más significativa es la producción sustancialmente de H₂ en condiciones esencialmente termoneutras en el tiempo de reacción de entre 20 y 35 minutos (la región 2 de la figura 8B). Si bien la reacción de regeneración es bastante exotérmica (-40 Kcal/mol de óxido) evoluciona hasta completitud, tal como se muestra por el flujo esencialmente cero de CO₂ a >400 minutos.

15 El resultado más significativo en el ejemplo comparativo 5 está en los datos de regeneración para la mezcla de óxidos CaO:NiO 1:1, agotada, que comprende CaCO₃ y Ni (figuras 11A y 11B), lo que demuestra que tras un primer "pico", la velocidad de evolución de CO₂ es casi plana y sigue siendo significativa incluso después de 470 minutos. Esto contrasta marcadamente con los datos de regeneración del Ca₂CO₂O₅ agotado (la figura 9A) para los que la velocidad de evolución de CO₂ es mucho más rápida y alcanza un nivel de cero, después de aproximadamente 400 minutos. Este ejemplo comparativo 5 ilustra una característica de las realizaciones de la presente invención tal como se ha descrito anteriormente, es decir, que a efectos de lograr una descomposición total del CaCO₃ al óxido operativo sin elevar la temperatura en gran medida, es necesario utilizar un óxido metálico ternario o superior mixto, en contraste con un óxido binario o mezclas de óxidos binarios (por ejemplo, la mezcla de NiO y CaO) utilizados en la técnica anterior, tales como las patentes de EE.UU. No. 6.007.699 y No. 5.827.496. Esencialmente, la evolución de CO₂ a partir de CaCO₃ se ve favorecida cuando el producto secundario es un óxido complejo en lugar de CaO.

25 La referencia citada anteriormente Bityuskii P. N., Khitrova V. I., Kristallografiya 1984, 29, 450-454, (Edición rusa); Física soviética, Cristalografía, en castellano, describe la preparación de una composición de níquelato cálcico CaNi₄O₈ por un intercambio de K⁺ por Ca²⁺ de níquelato de potasio K_{0.23}NiO₂·nH₂O en soluciones acuosas a temperatura ambiente. Un níquelato cálcico de la fórmula anterior, se puede realizar aparentemente, por ejemplo, un proceso a temperatura ambiente, pero los datos de este ejemplo comparativo muestran claramente que un óxido de níquel complejo (por ejemplo CaNiO₂) no se produce a partir de una combinación de los óxidos matriz (NiO, CaO) a las temperaturas elevadas (~700°C) de la presente invención.

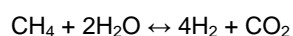
30 Los ejemplos 6 y 7 describen los intentos de formular y evaluar los óxidos metálicos complejos que no contienen óxidos que son fácilmente reducibles a metal tal como los óxidos de Co y Ni. Los óxidos CaMnO_{3,5} y CaMnO_{2,5} (Ca₂Mn₂O₅) ensayados en el presente ejemplo funcionan para el proceso de H₂, pero no tan bien como el Ca₂CO₂O₅.

35 El ejemplo 8 introduce el Ca₂MnFeO₅, este óxido cuaternario tiene un buen desempeño en términos de proporcionar un flujo de H₂ relativamente puro en condiciones esencialmente termoneutras y en ser regenerable con sólo una baja producción de calor. Su principal limitación es la baja velocidad de conversión de CH₄ que fue mitigada más tarde en los ejemplos 10-12 mediante la utilización de otros catalizadores de RMV más reactivos.

40 El ejemplo 9 enseña que la conversión de CH₄ para las reacciones que emplean Ca₂CO₂O₅ puede ser aumentada del 36% al 71-76%, mediante el "dopaje" del óxido durante su síntesis con Pt o NiO como un precursor de Ni, elementos que son conocidos como catalizadores de RMV.

45 En los ejemplos 10 y 11, en el mejor de óxido encontrado en esta serie de investigaciones, Ca₂MnFeO₅ dopado con NiO, se mezcla con catalizador de Pt /γ-Al₂O₃, y los sistemas se evaluaron con el objeto de acercarse a un sistema termoneutro tanto para las etapas de síntesis de H₂ como la regeneración del óxido metálico complejo. Alternativamente, podría ser utilizado como catalizador Pt/ZrO₂. El ejemplo 11 cita la generación de cierta cantidad de H₂ sólo por reacción del óxido naciente agotado con vapor de agua (sin CH₄). Parte del proceso de regeneración del óxido metálico complejo se puede llevar cerca de la termoneutralidad regenerando en primer lugar con vapor de agua y a continuación con un flujo lento de 20% de O₂ en atmósfera de argón.

50 En el ejemplo 12, el mismo óxido Ca₂MnFeO₅ dopado con 1% molar de Pt se utiliza en conjunción con un catalizador de 4% Rh/aluminato de litio. La combinación de estos dos catalizadores conduce a una conversión mucho más rápida de metano, que supera 98%, que es mayor que la conversión de CH₄ de equilibrio calculada (81%) incluso para las reacciones combinadas



en las condiciones de reacción habituales (650°C etc.).

65 Todas las reacciones de generación de H₂ de RMV anteriores se realizaron con una alimentación 3:1 de vapor de agua a metano. En el ejemplo 13, la reacción se realiza satisfactoriamente con Ca₂FeMnO₅/4%Rh/aluminato de litio

y alimentación 2:1 de vapor a CH₄, reduciendo de este modo potencialmente los requerimientos energéticos del proceso de RMV. En el ejemplo 14 hay dos variantes: (1) se utiliza un óxido de 4 metales, CaMgFeMnO₅ y (2) se utiliza un precursor de catalizador de RMV no noble (metal base) menos costoso. Los niveles de CO y CO₂ en el H₂ son un poco más elevados que con el óxido metálico complejo Ca₂FeMnO₅, pero por lo demás los resultados son similares a los de los ejemplos anteriores. Nótese que, aproximadamente, se utilizó 3% molar de H₂ como uno de los componentes en la alimentación de gas de CH₄, en el que el H₂ funcionaba como un agente reductor para el NiO.

Cualquiera de las diversas realizaciones de la presente invención se ha descrito anteriormente puede utilizarse en un reactor de proceso múltiple en el que cada recipiente reactor puede hacerse funcionar en la siguiente secuencia de etapas de ejemplo:

(a) Una etapa de producción en la que se introduce una mezcla de alimentación de hidrocarburo y vapor en el lecho de reacción a la temperatura y presión apropiadas. El lecho del reactor puede incluir zonas de precalentamiento y de enfriamiento posterior. El lecho de reacción contiene una mezcla de óxido metálico complejo y catalizador de reformado de hidrocarburo con vapor. La mezcla de alimentación se hace reaccionar con el óxido metálico complejo y el catalizador de reformado de hidrocarburo con vapor en una reacción autotérmica para producir hidrógeno y dióxido de carbono como los principales productos. El dióxido de carbono reacciona con el óxido metálico complejo y es retenido por el mismo y el efluente del reactor contiene una mezcla de hidrógeno y vapor de agua, junto con productos de reacción como el dióxido de carbono, monóxido de carbono y metano sin reaccionar. La mezcla efluente está a temperaturas y presiones elevadas. La reacción se lleva a cabo hasta que se reduce el óxido metálico complejo en el lecho, en cuyo momento el lecho está saturado con dióxido de carbono y oxígeno. Las temperaturas en el reactor y la temperatura del efluente del reactor pueden variar con el tiempo durante la etapa de producción. La etapa de producción puede estar caracterizada por una temperatura de producción que se define como la temperatura promedio en el tiempo del efluente del reactor durante la etapa de producción. La etapa de producción puede estar caracterizada por una presión de producción definida como la presión promedio en el tiempo de la corriente efluente del reactor.

(b) Una etapa de purga en la que en primer lugar el lecho saturado o agotado se purga con un gas inerte. Entre los gases inertes adecuados se incluyen, sin que constituyan limitación, vapor, nitrógeno y mezclas de los mismos. Cuando se utiliza vapor como gas de purga, el efluente del proceso se compone principalmente de vapor e hidrógeno, que pueden ser reciclados a la etapa de producción. La presión del gas de purga está preferentemente cerca de la presión atmosférica, sin embargo, si el gas de purga es vapor, puede estar a presión baja o alta, dado que se utiliza vapor de alta presión como un componente de la mezcla de alimentación para otros lechos en la etapa de producción. Para purga a baja presión, la etapa de purga está precedida por una etapa de reducción de la presión o descompresión. Para una purga a alta presión, la etapa de purga precede a la etapa de despresurización.

(c) Una etapa de regeneración en la que el lecho de reacción se regenera con gas rico en oxígeno a temperatura elevada y presión ambiental. El lecho debe purgarse suficientemente para permitir la introducción segura del gas rico en oxígeno. Entre los gases ricos en oxígeno adecuados se encuentran el aire caliente. Alternativamente, un gran exceso de aire se puede quemar con combustible para generar una mezcla de gas de combustión rica en oxígeno en un proceso de combustión directa. La etapa de regeneración libera el lecho de dióxido de carbono y lo recarga con oxígeno, de modo que el lecho está preparado para someterse a la etapa de producción. Las temperaturas en el reactor y la temperatura del efluente de reactor pueden variar con el tiempo durante la etapa de regeneración. La etapa de regeneración se puede caracterizar por una temperatura de regeneración que se define como la temperatura promedio en el tiempo del efluente del reactor durante la etapa de regeneración. Opcionalmente, una etapa de purga puede seguir a la etapa de regeneración.

(d) Una etapa de represurización, en la que el lecho regenerado se presuriza a la presión de la reacción. La represurización se puede efectuar utilizando, por ejemplo, una mezcla de alimentación de vapor e hidrocarburos de alta presión.

La generación de hidrógeno a partir de hidrocarburos y agua, según una realización de ejemplo de la presente invención, se ilustra en el diagrama de flujo de proceso de la figura 27. Un gas de alimentación que contiene hidrocarburos, por ejemplo, metano, gas natural o gas natural prerreformado, fluye a través la tubería -1- a una presión en el intervalo de 1400 a 4800/5500 KPa (200 a 700/800 psia) para precalentar el intercambiador -3- y se calienta en el mismo a una temperatura típica en el intervalo de, aproximadamente, 200°C a, aproximadamente, 250°C por intercambio de calor con una corriente de proceso caliente (que se define más adelante) que se suministra a través de la línea -5-. La alimentación calentada fluye a través de la línea -7- y la válvula -9- abierta y se mezcla con vapor de proceso proporcionado por la línea -11- (2) para formar una mezcla de alimentación de hidrocarburo y vapor. Cuando el hidrocarburo es metano o gas natural de prerreformado, la relación molar de vapor a hidrocarburo puede ser de, aproximadamente, 1:1 a, aproximadamente, 4:1, y habitualmente puede ser aproximadamente 1,3:1. La relación molar de vapor a carbono puede ser mayor, y puede alcanzar hasta, aproximadamente, 20:1 para hidrocarburos más pesados.

La mezcla de hidrocarburo con vapor se introduce en el intercambiador de calor -13- y se calienta adicionalmente en el mismo por intercambio de calor con una corriente de proceso en caliente (que se define más adelante) que entra a

- través de la línea -15-. La mezcla de hidrocarburo con vapor puede calentarse a una temperatura en el intervalo de, aproximadamente, 350°C a, aproximadamente, 900°C, y puede estar habitualmente en el intervalo de, aproximadamente, 600°C a, aproximadamente, 750°C. A continuación, la mezcla calentada se introduce a través de la línea -16- en el reactor -17-, que contiene un lecho que contiene una mezcla de material de óxido metálico complejo y un catalizador de reformado de hidrocarburo con vapor. La mezcla de alimentación reacciona en el lecho para formar principalmente de hidrógeno y dióxido de carbono y, en cantidades mucho más pequeñas, monóxido de carbono. El dióxido de carbono se retiene por quimisorción sobre el óxido metálico complejo en el lecho.
- El inventario de oxígeno químicamente enlazado disponible como reactivo, es decir, el oxígeno asociado con el óxido metálico complejo y el vapor reactivo, se puede ajustar en el diseño del reactor de modo que la corriente de producto efluente de reacción sale del reactor -17- a través de la línea -19- a una temperatura media en el tiempo de entre, aproximadamente, 400°C y, aproximadamente, 750°C. La corriente efluente de producto de reacción fluye por la tubería -15- al intercambiador de calor -13-, en el que se enfría a una temperatura en el intervalo de, aproximadamente, 250°C a, aproximadamente, 350°C por intercambio de calor indirecto con los reactivos entrantes tal como los anteriormente descritos. La corriente efluente producto de reacción enfriado sale del intercambiador de calor -13- a través de la válvula abierta -21- y se enfría en el intercambiador de calor -3- y la caldera -23- para dar una corriente efluente de producto de reacción enfriada adicionalmente en la línea -25- a una temperatura habitual de 40°C.
- La corriente de producto de reacción enfriada se introduce en un sistema -27- de adsorción por presión oscilante (PSA) y se separa en el mismo para dar un producto hidrógeno de alta pureza que contiene, como mínimo, 99% en volumen de hidrógeno que se retira a través de la línea -29-. Los componentes eliminados del hidrógeno por el sistema PSA incluyen habitualmente dióxido de carbono, agua, metano y otros hidrocarburos sin reaccionar, y monóxido de carbono, y éstos son retirados como gas residual a través de la línea -31- durante las etapas de descompresión y de purga utilizadas habitualmente en los ciclos de proceso de PSA. Cualquiera de los ciclos de PSA y sistemas conocidos en la técnica pueden utilizarse en el proceso descrito en esta y otras realizaciones de la presente invención. El gas residual en la línea -31- contiene habitualmente componentes combustibles y puede ser utilizado como combustible en la caldera -33-.
- La mezcla de material de óxido metálico complejo y catalizador de reformado de hidrocarburo con vapor en el reactor -17- tiene un inventario finito de oxígeno químicamente enlazado y una capacidad finita de quimisorción para el dióxido de carbono. Una vez que cualquiera de éstos se ha agotado, la pureza y el rendimiento de hidrógeno en la corriente efluente de producto de reacción que deja el reactor -17- a través de la línea -19- comenzarán a disminuir. El momento en que esto ocurre se puede determinar por análisis en tiempo real de la corriente por cualquier medio analítico conocido, tales como, por ejemplo, cromatografía de gases en línea. En este punto, el reactor -17- se conmuta al modo de regeneración mediante el cierre de la válvula -9- y despresurización del reactor a través de las líneas -19-, línea -33-, válvula abierta -37- y la línea -39-, en el que el gas de despresurización que contiene hidrocarburos se introduce en la caldera -33-. En este punto, la válvula -41- permanece cerrada.
- A continuación, la válvula -41- se abre y el reactor -17- se purga con un gas de purga adecuado, tal como vapor o nitrógeno para eliminar hidrocarburos residuales del volumen vacío del reactor. En esta realización, el vapor de purga se proporciona a través de la línea -11- y fluye a través del intercambiador de calor -13- y la línea -16- en el reactor. El gas efluente de purga abandona el reactor a través de las líneas -19- y -33-, fluye a través del intercambiador de calor -43-, la válvula -41-, línea -45-, intercambiador de calor -47- y la línea -49- a la caldera -33-.
- A continuación, se inicia la regeneración del reactor -17- mediante el cierre de la válvula -41- y la abertura de la válvula -51- previamente cerrada. El aire se proporciona a través del conducto de admisión -55- al compresor -57- y se comprime en el mismo a, aproximadamente, 100 a 350 KPa (15 a 50 psia) y la línea de aire comprimido -59- se precalienta en el cambiador de calor -47- de, aproximadamente, 250°C a, aproximadamente, 350°C, y se introduce a través de la línea -61- y la válvula -51- en el intercambiador de calor -43-. El aire se calienta adicionalmente en el intercambiador de calor -43- contra el gas de proceso caliente de la línea -33- (se describe más adelante) a una temperatura entre, aproximadamente, 500°C y, aproximadamente, 900°C, habitualmente de, aproximadamente, 700°C a, aproximadamente, 800°C. Los flujos de aire caliente a través de las líneas -53- y -16- en el reactor -17-, y el oxígeno en el aire regenera el material de óxido metálico complejo desorbiendo del dióxido de carbono previamente quimisorbido y adsorbiéndose sobre el material de óxido metálico complejo. La descarga gaseosa de regeneración rica en dióxido de carbono, empobrecida en oxígeno, sale del reactor a través de la línea -33- a una temperatura en el intervalo de, aproximadamente, 600°C a, aproximadamente, 900°C y habitualmente de, aproximadamente, 650°C a, aproximadamente, 750°C. La descarga gaseosa de regeneración caliente en la línea -33- se introduce en el intercambiador de calor -43- para calentar el aire que entra a través de la válvula -51- tal como se ha descrito anteriormente, mediante el que el gas residual se enfría a una temperatura en el intervalo de, aproximadamente, 350°C a, aproximadamente, 450°C. El gas residual de regeneración refrigerado fluye a través de la válvula -41-, se enfría adicionalmente a una temperatura en el intervalo de, aproximadamente, 200°C a, aproximadamente, 300°C en el intercambiador de calor -47-, calentando de este modo la corriente de aire comprimido -59-, tal como se ha descrito anteriormente. La corriente de gas de regeneración residual enfriada en la línea -49- todavía contiene algo de oxígeno residual, y puede introducirse en la caldera -33- para la recuperación de calor adicional.

Después de la regeneración sustancial del reactor -17- mediante la eliminación del dióxido de carbono quimisorbido y la absorción de oxígeno, el reactor puede purgarse con un gas inerte y represurizarse con vapor de agua, gas de alimentación, o gas producto. Después de la represurización, el reactor pasa a la etapa de reacción y el ciclo se repite tal como se ha descrito anteriormente.

5 El reactor -63- se hace funcionar a través de las mismas etapas cíclicas descritas anteriormente para el reactor -17-, pero el ciclo del reactor -63- está escalonado para que opere en el modo de regeneración cuando el reactor -17- opera en el modo de reacción o la generación de hidrógeno. La alimentación de gas que contiene hidrocarburo fluye a través de la válvula -65-, el vapor se añade a través de la línea -67-, la mezcla de alimentación y vapor se calienta en el intercambiador de calor -13-, y la alimentación calentada fluye a través de líneas -69- y -71- al reactor -63-. El gas producto de reacción sale del reactor a través de líneas -71- y -73-, se enfría en el intercambiador de calor -13-, y fluye a través de la válvula -75-, línea -5-, intercambiador de calor -3-, caldera -33- y la línea -25- al sistema PSA -27-. El aire de regeneración se suministra al reactor -63- a través de la válvula -77-, intercambiador de calor -43- y la línea -71-, y el gas de descompresión o purga sale del reactor a través de la línea -81-, la válvula -83- y la línea -39- a la caldera -33-. La descarga de gas de regeneración sale del reactor -63- a través de la línea -85-, intercambiador de calor -43- y la válvula -87- y, a continuación, fluye a través de la línea -45-, intercambiador de calor -47- y la línea -49- a la caldera -33-.

20 De este modo, los reactores -17- y -63- se hacen funcionar en una secuencia escalonada entre los modos de producción de hidrógeno y de regeneración por el correcto funcionamiento de las válvulas de conmutación -9-, -21-, -37-, -41-, -51-, -65-, -75-, -77-, -83- y -87- tal como se describe anteriormente. Es posible el funcionamiento con dos reactores paralelos con flujo constante de producto de hidrógeno cuando el tiempo transcurrido del modo de producción de hidrógeno es igual o mayor que el del modo de regeneración. Sin embargo, puede ser utilizado cualquier número adecuado de reactores en paralelo en el funcionamiento escalonado para lograr una producción continua de hidrógeno. En la práctica, la duración de la etapa de producción de hidrógeno utilizando un óxido metálico complejo particular puede ser diferente que la duración de la etapa de regeneración. Por ejemplo, si la etapa de regeneración es el doble de larga que la etapa de producción, puede utilizarse de forma ventajosa una configuración que utiliza tres lechos paralelos, en la que dos lechos están siendo regenerados mientras que el tercer lecho se utiliza para la producción de hidrógeno.

30

REIVINDICACIONES

1. Proceso para producir hidrógeno que comprende hacer reaccionar, como mínimo, un hidrocarburo y vapor en presencia de un óxido metálico complejo y un catalizador de reformado de hidrocarburo con vapor en una etapa de producción en condiciones de reacción suficientes para formar hidrógeno y un óxido metálico complejo agotado y hacer reaccionar el óxido metálico mixto agotado y una fuente de gas oxígeno en una etapa de regeneración en condiciones suficientes para regenerar el óxido metálico mixto complejo en el que el óxido metálico complejo está representado por la fórmula
- $$(A'_{x1} Ca_{x2} Mg_{x3})x(B'_{y1} Mn_{y2} Fe_{y3})_y O_n$$
- en la que A' representa, como mínimo, un elemento seleccionado del grupo que comprende Sr, Ba, un elemento del Grupo 1 y un elemento de la serie de los lantánidos según la Tabla Periódica de los Elementos de la IUPAC; B' representa, como mínimo, un elemento seleccionado del grupo que comprende Cu, Ni, Co, Cr y V;
- $0 \leq x_1 \leq 1$, $0 \leq x_2 \leq 1$, $0 \leq x_3 \leq 1$ en la que $x_1 + x_2 + x_3 = x$;
- $0 \leq y_1 \leq 1$, $0 \leq y_2 \leq 1$, $0 \leq y_3 \leq 1$ en la que $y_1 + y_2 + y_3 = y$;
- $1 \leq x \leq 10$;
- $1 \leq y \leq 10$;
- y n representa un valor tal que el óxido metálico complejo se proporciona eléctricamente neutro.
2. Proceso, según la reivindicación 1, en el que $x_1 = 0$, $y_1 = 0$, $1 \leq x \leq 5$ y $1 \leq y \leq 5$.
3. Proceso, según la reivindicación 1, en el que la etapa de producción se caracteriza por una temperatura de producción que oscila de 400°C a 900°C y una presión de producción que oscila de 1 a 100 atmósferas.
4. Proceso, según la reivindicación 4, en el que la relación molar de vapor al, como mínimo, un hidrocarburo oscila desde 1:1 a 20:1.
5. Proceso, según la reivindicación 4, en el que la relación molar de vapor al, como mínimo, un hidrocarburo es menor que el 150% de la cantidad teórica.
6. Proceso, según la reivindicación 1, en el que el gas fuente de oxígeno se selecciona del grupo que comprende aire, oxígeno, aire vaciado de oxígeno, y mezclas de los mismos.
7. Proceso, según la reivindicación 1, en el que la etapa de regeneración se caracteriza por una temperatura de regeneración que oscila de 450°C a 900°C.
8. Proceso, según la reivindicación 1, en el que la reacción del óxido metálico mixto agotado y el gas fuente de oxígeno en una etapa de regeneración se lleva a cabo en condiciones de reacción a una temperatura que oscila desde menos que la temperatura de la etapa de producción hasta igual a 100°C más elevada que la misma.
9. Proceso, según la reivindicación 1, en el que el catalizador de reformado de hidrocarburo con vapor comprende uno o más componentes seleccionados del grupo que comprende níquel, cobalto, rutenio, osmio, rodio, paladio, platino, iridio y óxidos de estos metales.
10. Proceso, según la reivindicación 1, en el que el, como mínimo, un hidrocarburo se selecciona de hidrocarburos alifáticos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono.
11. Proceso, según la reivindicación 10, en el que el, como mínimo, un hidrocarburo es metano obtenido como un componente de gas natural.
12. Proceso, según la reivindicación 1, en el que óxido metálico complejo comprende $Ca_2Mn_yFe_zO_n$, en el que $0 \leq y \leq 1$ y $0 \leq z \leq 1$, en el que $y+z = 1$ y $3 \leq n \leq 7$.
13. Proceso, según la reivindicación 12, en el que el óxido metálico complejo comprende Ca_2MnFeO_5 ($CaMn_{0,5}Fe_{0,5}O_{2,5}$).
14. Proceso, según la reivindicación 12, en el que el óxido metálico complejo comprende Ca_2MnFeO_4 ($CaMn_{0,5}Fe_{0,5}O_2$).

15. Proceso, según la reivindicación 1, en el que el óxido metálico complejo comprende $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ ($\text{CaCoO}_{2,5}$).
- 5 16. Proceso, según la reivindicación 12, en el que el óxido metálico complejo comprende $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ ($\text{CaMnO}_{2,5}$).
17. Proceso, según la reivindicación 1, en el que el óxido metálico complejo comprende $\text{Ca}_{1-x_3}\text{Mg}_{x_3}\text{Mn}_{y_2}\text{Fe}_{y_3}\text{O}_n$, en el que $0,1 < x_3 < 0,9$; $0 < y_2 < 1$ y $0 < y_3 < 1$, en el que $y_2 + y_3 = 1$ y $3 \leq n \leq 7$.
- 10 18. Proceso, según la reivindicación 17, en el que el óxido metálico complejo comprende MgCaFeMnO_5 ($\text{Mg}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{2,5}$).
19. Proceso, según la reivindicación 1, en el que el óxido metálico complejo se impregna con, como mínimo, un catalizador de reformado de metano con vapor.
- 15 20. Proceso, según la reivindicación 19, en el que el, como mínimo, un catalizador de reformado de metano con vapor comprende un metal seleccionado del grupo que comprende platino y níquel.
21. Proceso, según la reivindicación 19, en el que el, como mínimo, un catalizador de reformado de metano con vapor comprende un compuesto seleccionado del grupo que comprende óxido de níquel y óxido de cobalto.
- 20 22. Proceso, según la reivindicación 1, en el que el óxido metálico complejo se mezcla con, como mínimo, un catalizador de reformado de metano con vapor antes de su utilización en el proceso.
23. Proceso, según la reivindicación 11, en el que la relación molar de vapor a metano oscila de 1,3:3 a 4:1, ambos inclusive.
- 25 24. Proceso, según la reivindicación 11, en el que el, como mínimo, un hidrocarburo puede proporcionarse tal como un componente en el gas natural de prerreformado.
- 30 25. Proceso, según la reivindicación 1, que comprende además
- (a) proporcionar un reactor que contiene dicho óxido metálico complejo y dicho catalizador de reformado de hidrocarburo con vapor;
- 35 (b) introducir un gas de alimentación que contiene dicho, como mínimo, un hidrocarburo y vapor en el reactor en una etapa de producción;
- (c) terminar la introducción del, como mínimo, un hidrocarburo y purgar el reactor con un gas de purga para desplazar los componentes combustibles del reactor y retirar del mismo un gas efluente de purga;
- 40 (d) regenerar el reactor en una etapa de regeneración mediante la reacción de dicho óxido metálico mixto agotado y dicha fuente de gas oxígeno en condiciones de reacción suficientes para regenerar el óxido complejo metálico mixto;
- 45 (e) purgar de forma opcional el reactor con un gas de purga;
- (f) presurizar el reactor introduciendo el gas de alimentación que contiene, como mínimo, un hidrocarburo y vapor, y
- (g) repetir (b) a (f) de una manera cíclica.
- 50 26. Proceso, según la reivindicación 25, que comprende además, antes de la purga del reactor, despresurizar el reactor mediante la retirada de un gas de despresurización desde el mismo.
27. Proceso, según la reivindicación 25, en el que el gas de alimentación contiene hasta el 20% en volumen de hidrógeno.
- 55 28. Proceso, según la reivindicación 27, en el que el gas de alimentación es gas natural de prerreformado.
29. Proceso, según la reivindicación 1, en el que el óxido metálico complejo comprende $\text{Ca}_2\text{MnFeO}_5$ ($\text{CaMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{2,5}$) y el catalizador de reformado de metano con vapor comprende níquel sobre alúmina.
- 60

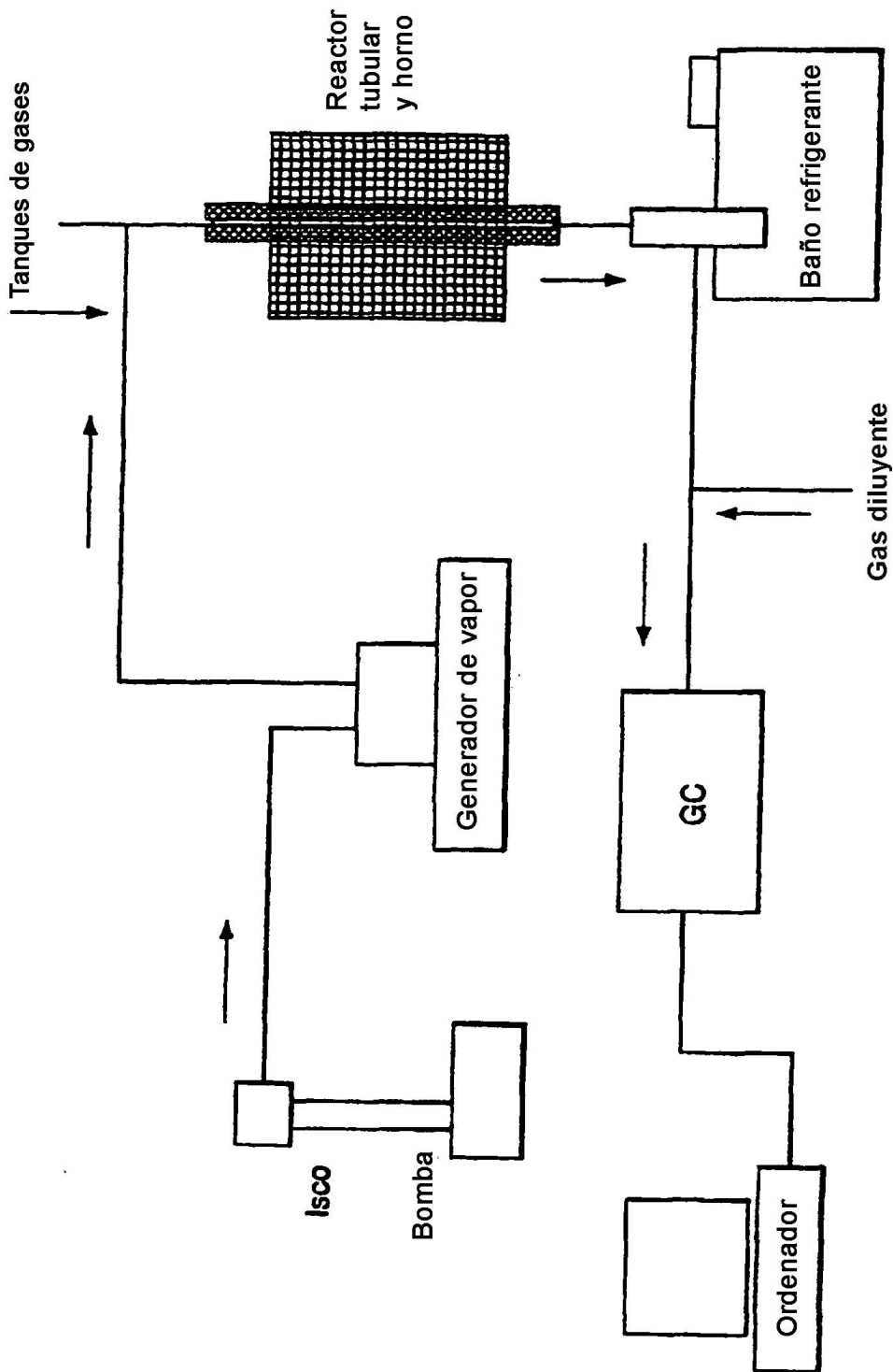


Figura 1

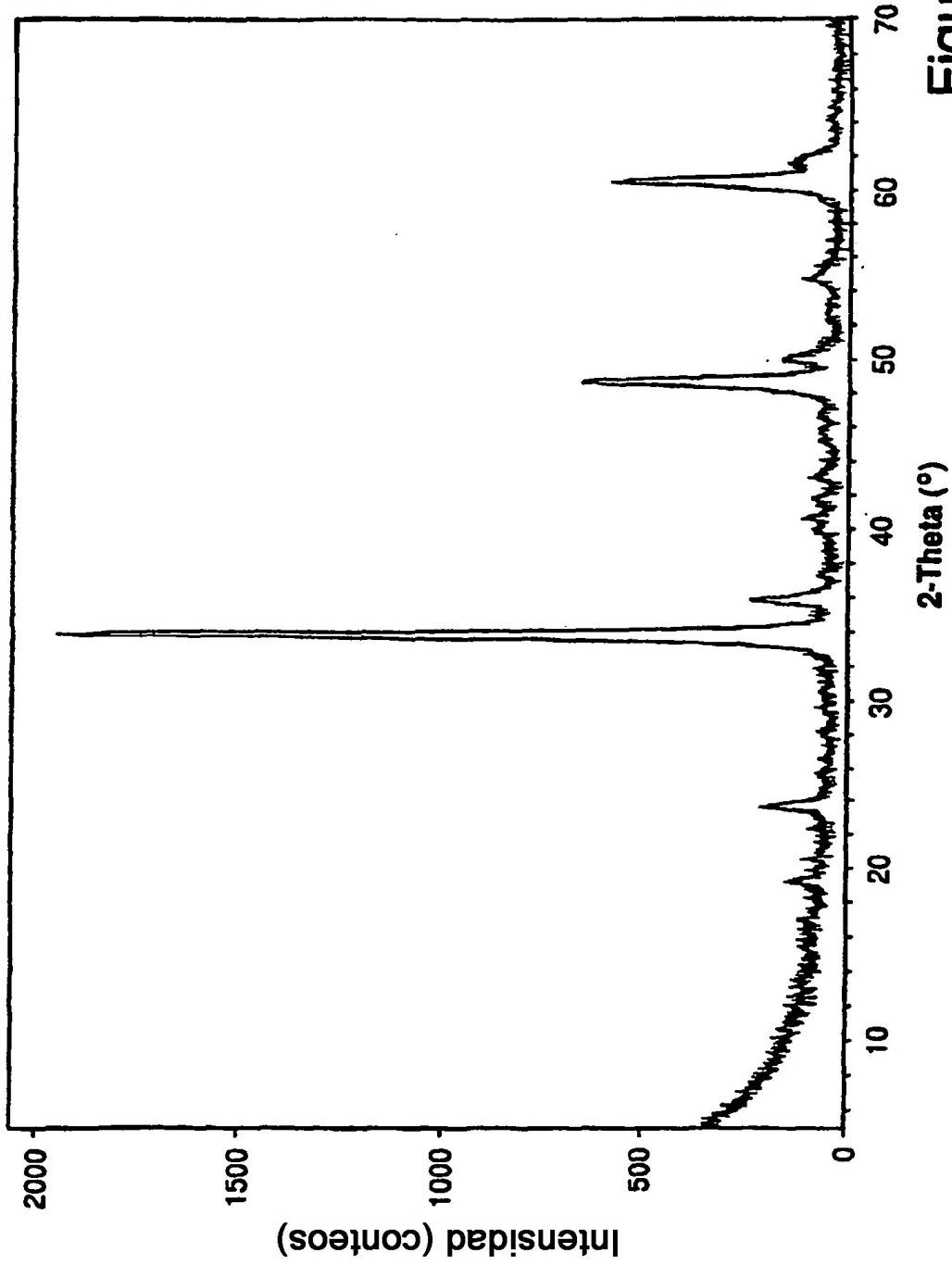


Figura 2

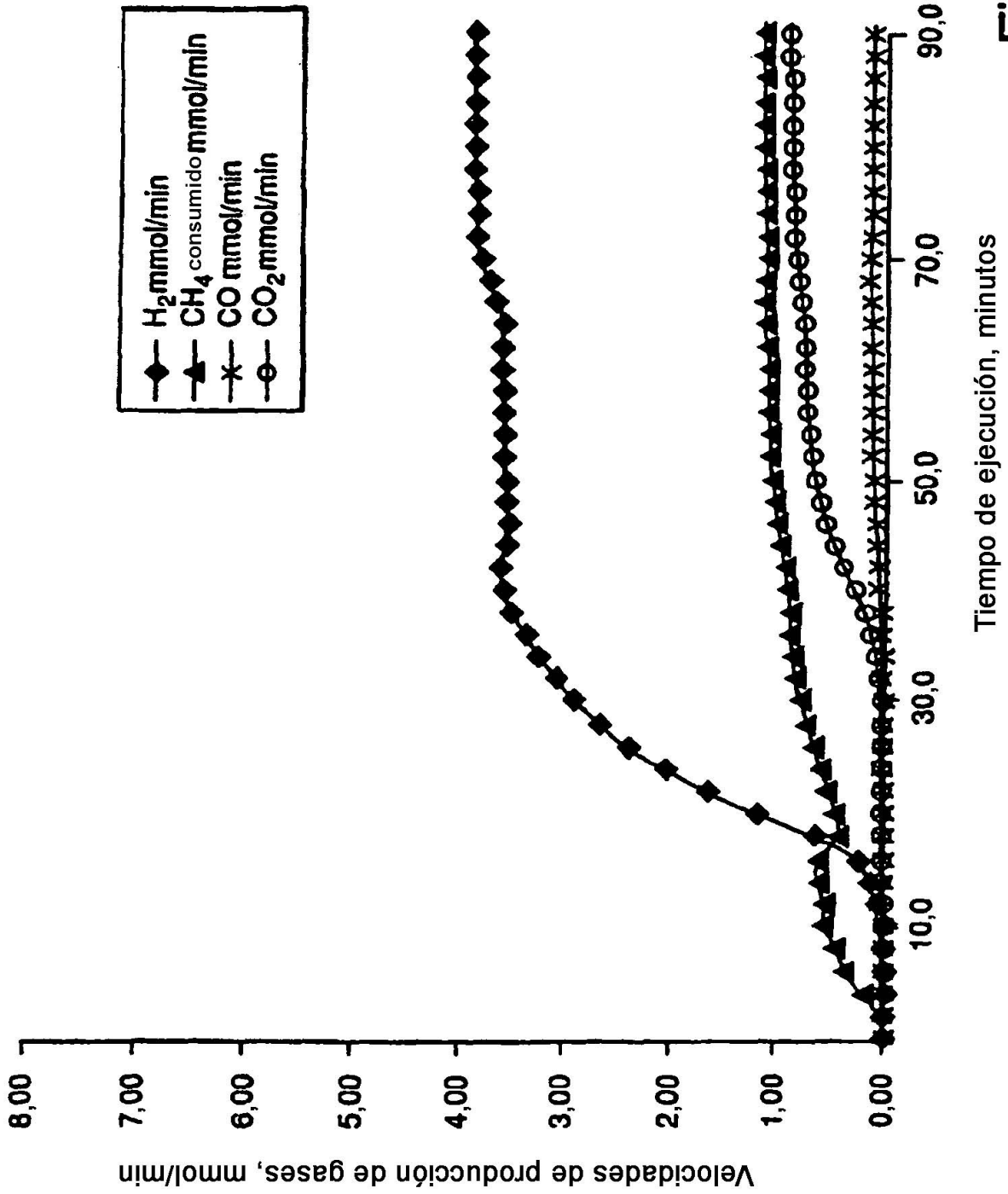


Figura 3

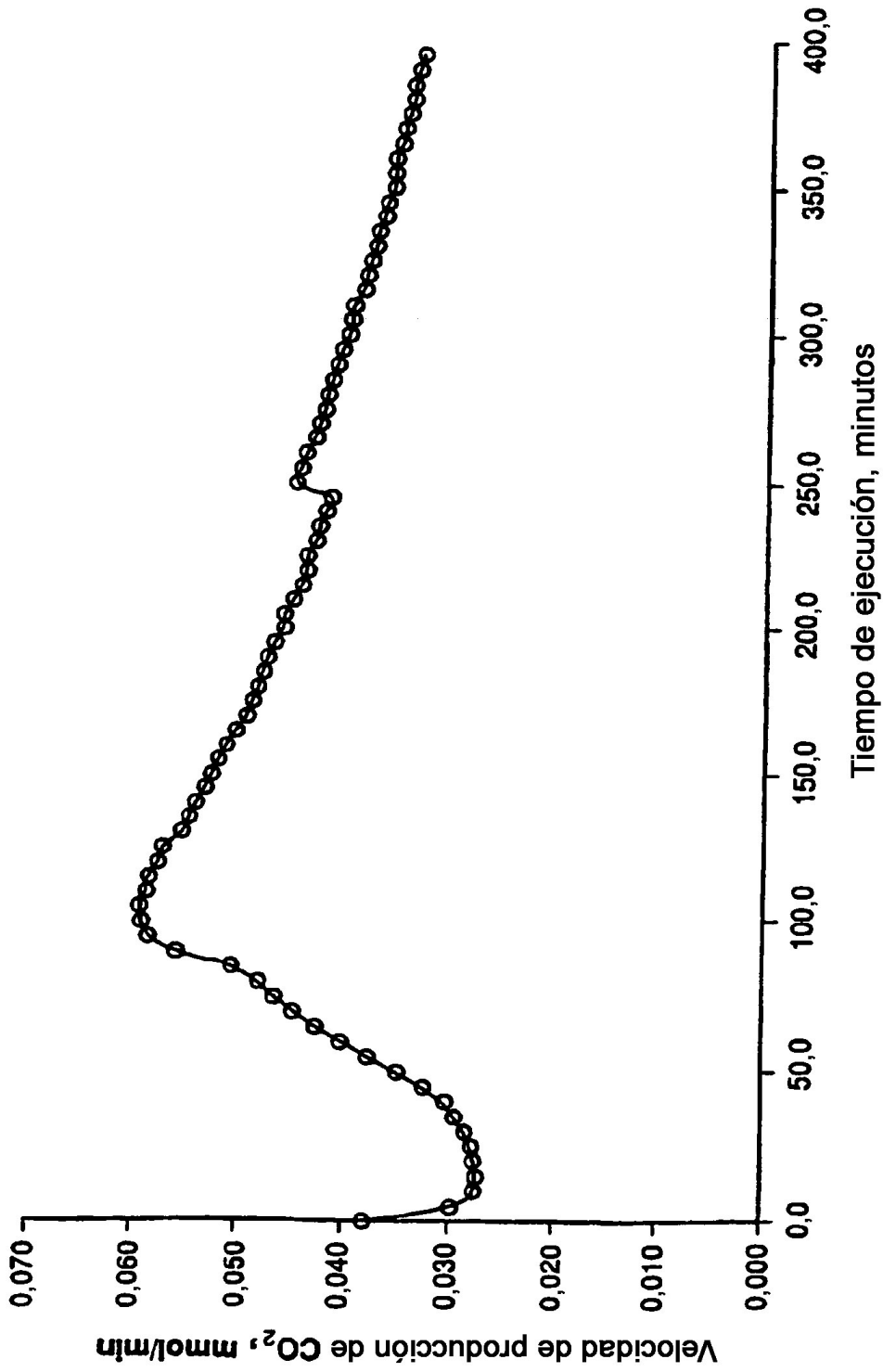
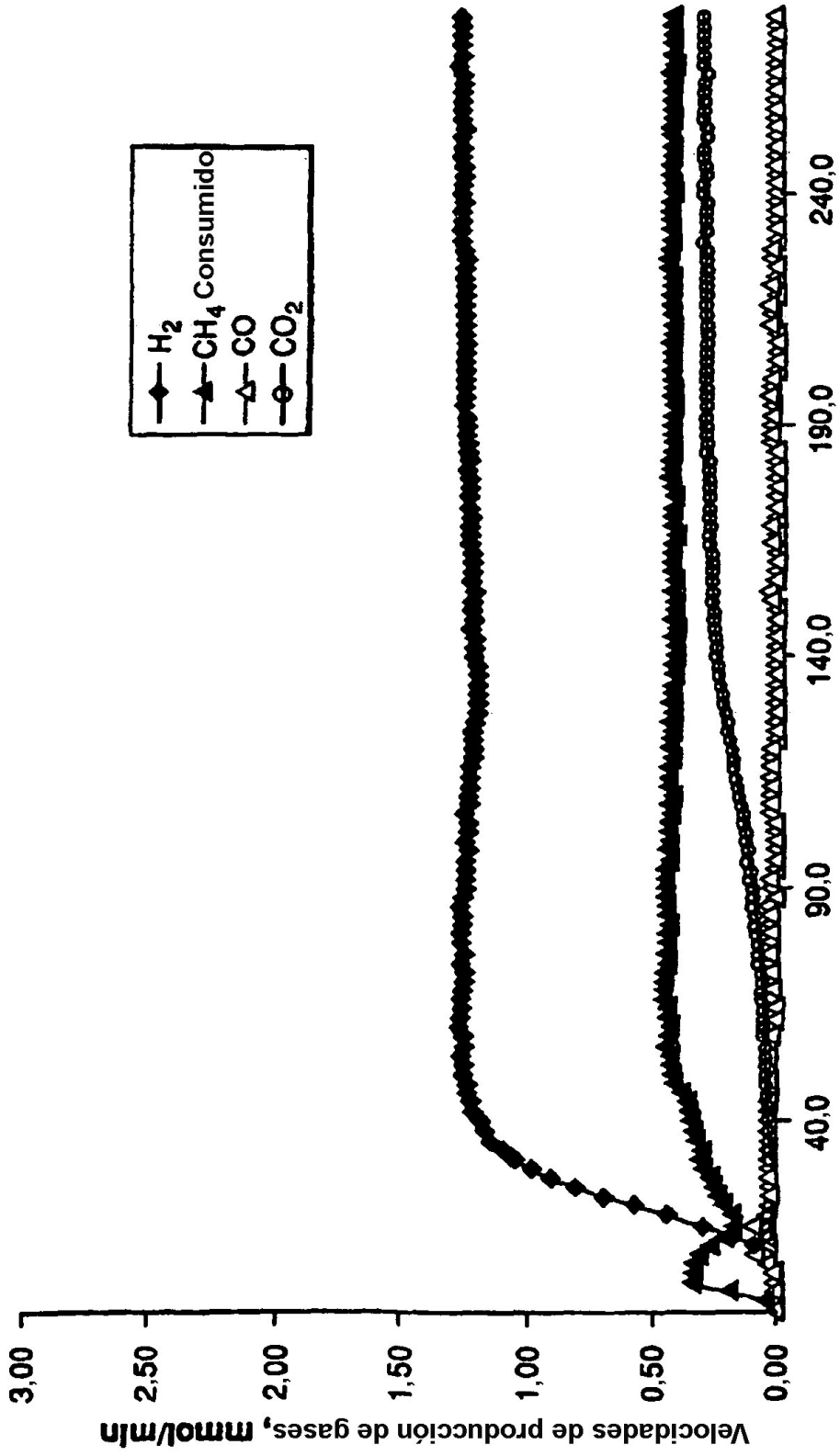


Figura 4



Tiempo de ejecución, minutos

Figura 5

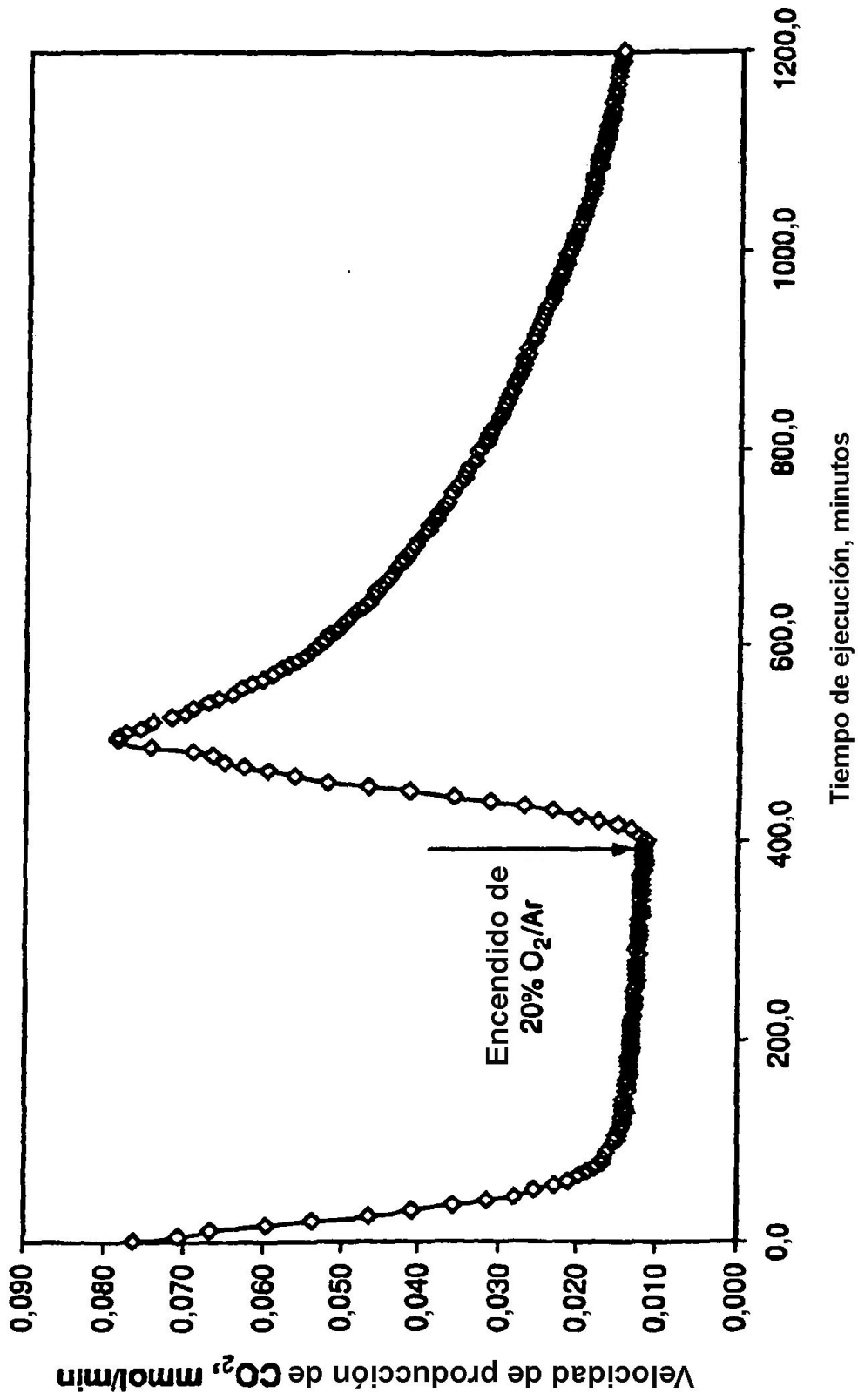


Figura 6

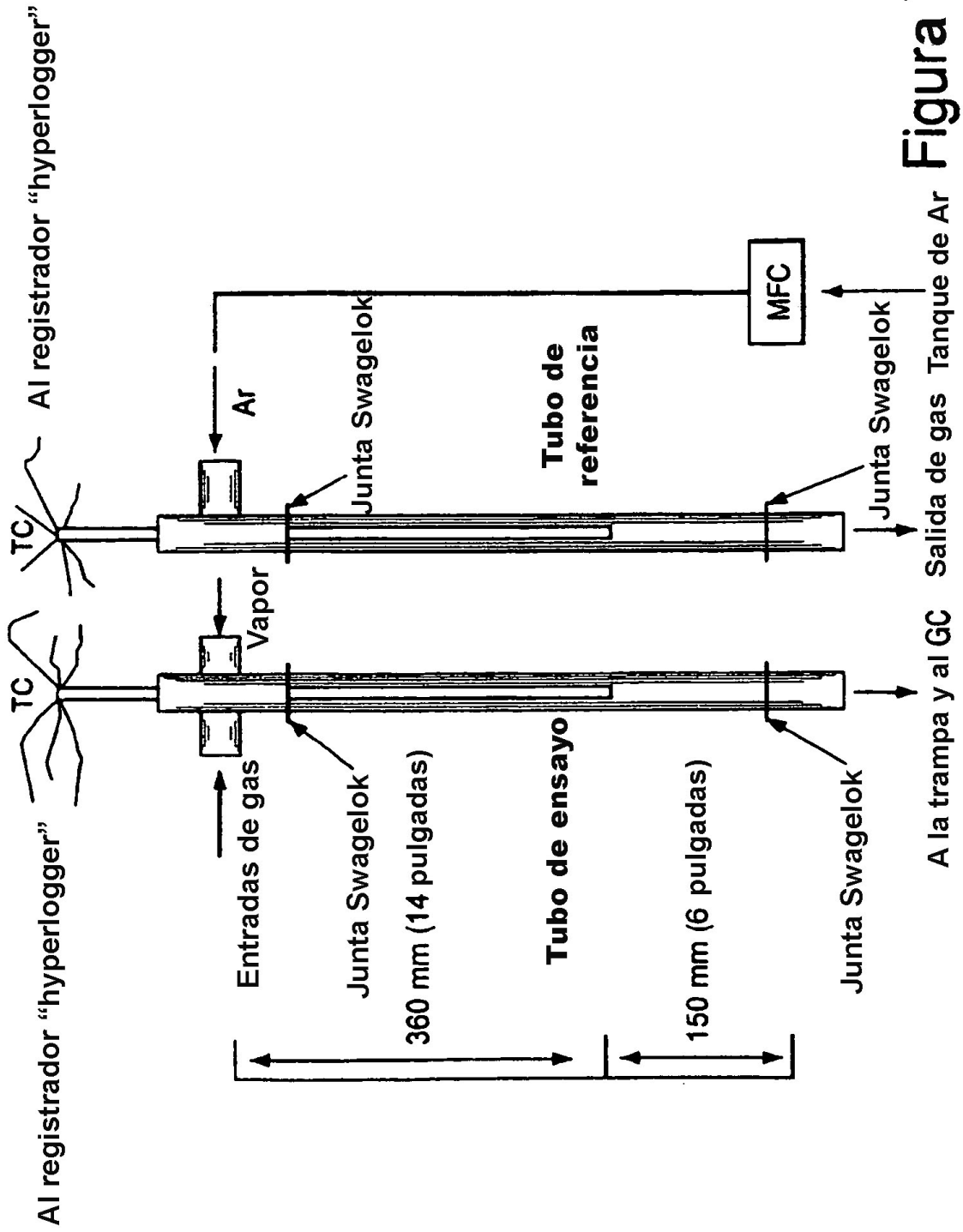


Figura 7

Ca₂Co₂O₅(5,9492 g)/1% de PVZrO₂(1,0228 g), Primer ciclo de alimentación,
 volumen = 6 cm³, 40 sccm CH₄/120 sccm vapor/80 scmm Ar/@650 °C,
 230 kPa (34 psia)

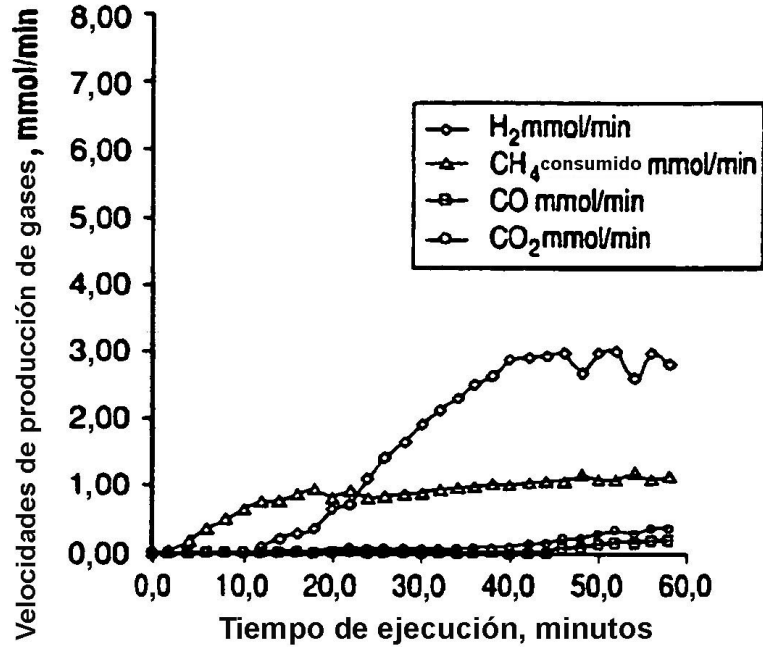


Figura 8A

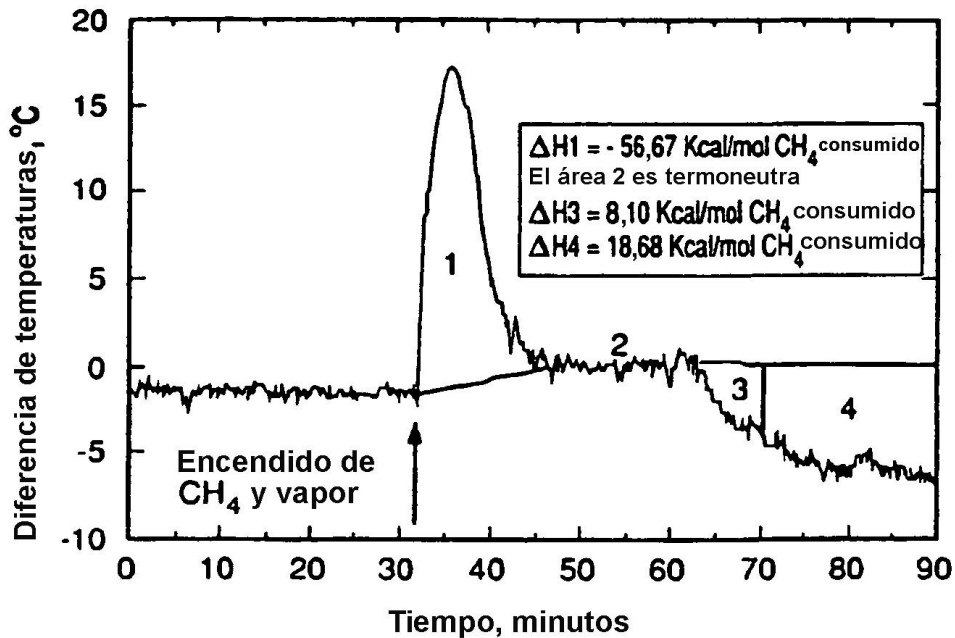


Figura 8B

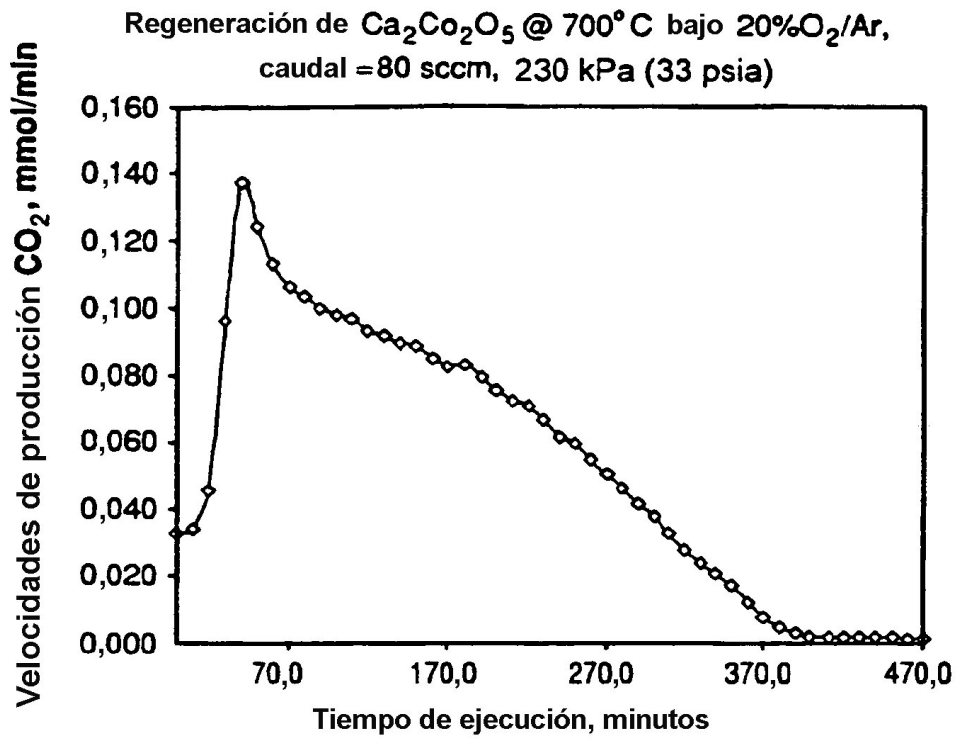


Figura 9A

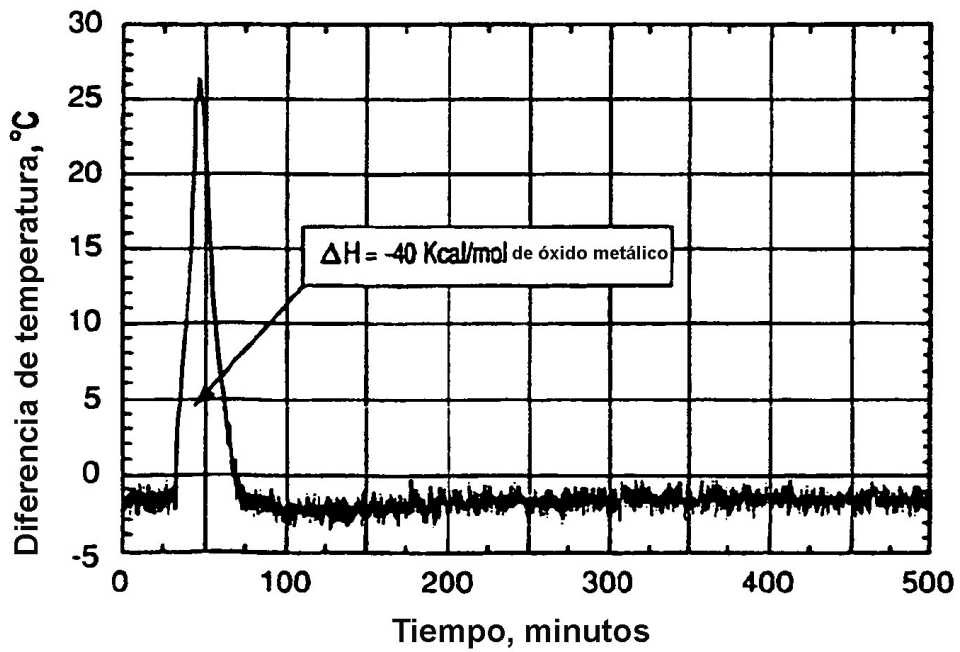


Figura 9B

(1:1 CaO:NiO) (6,4233 g)/KTI(0,9704 g). Primer ciclo de alimentación, volumen = 6 cm³, 40 sccm CH₄/120 sccm vapor/80sccm Ar/@650°C, 250 kPa (36 psia)

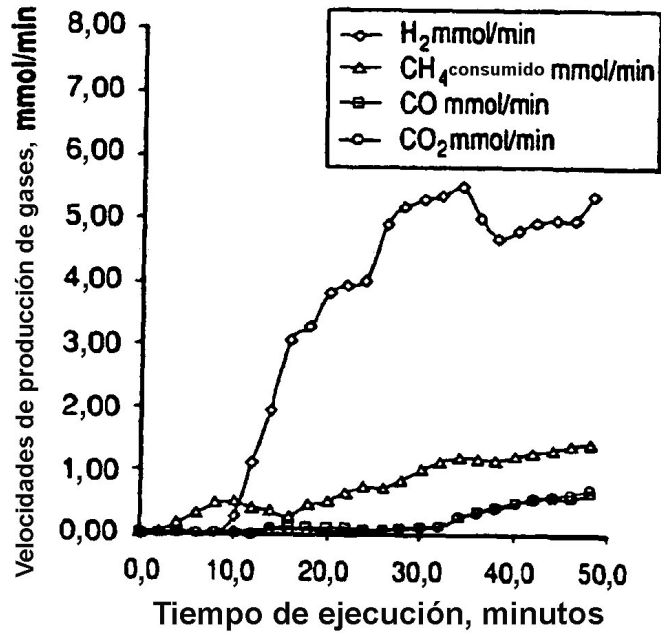


Figura 10A

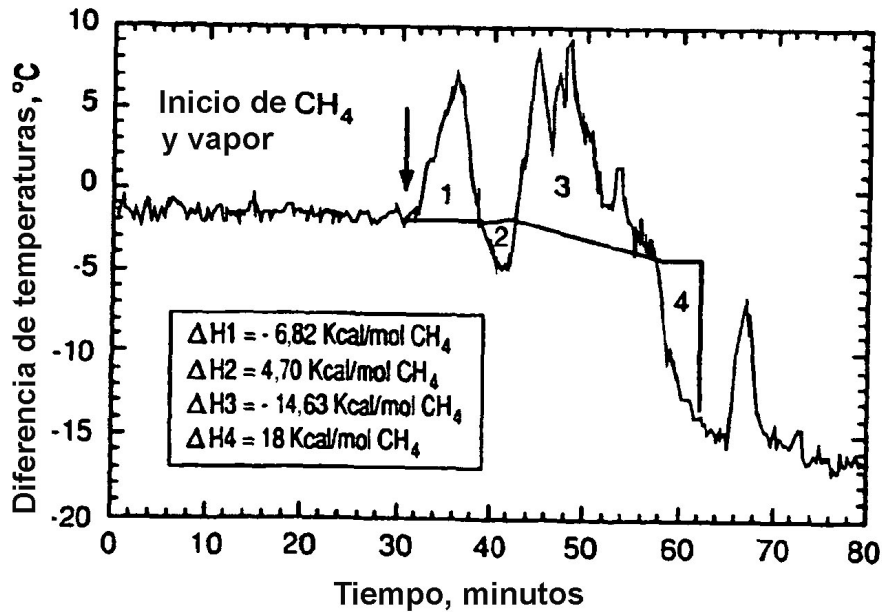


Figura 10B

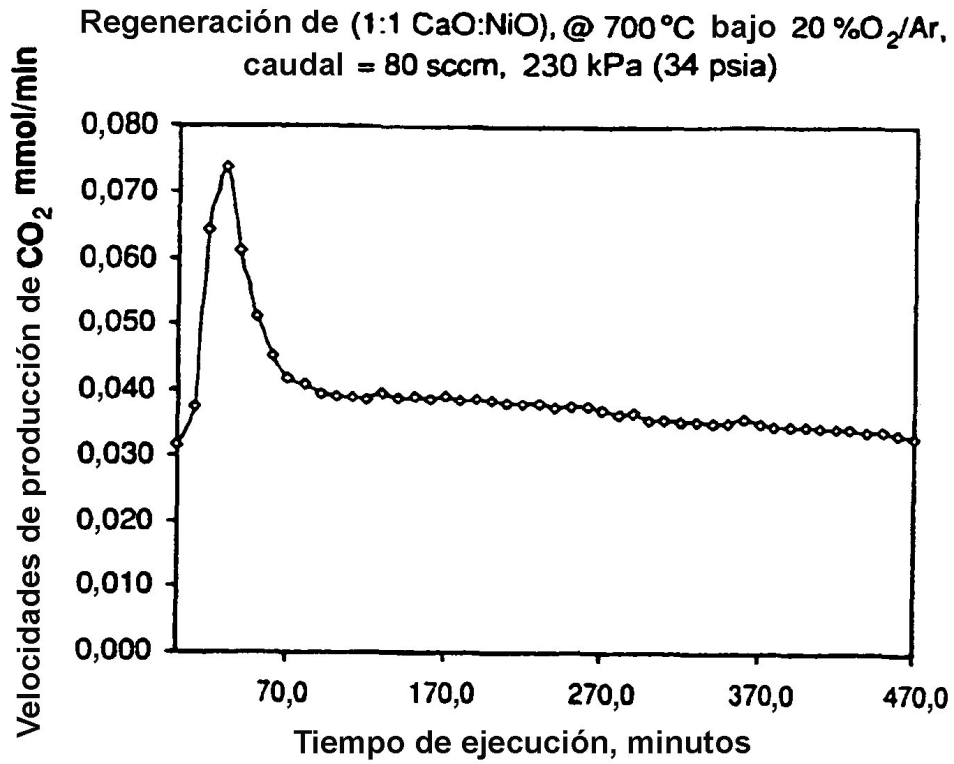


Figura 11A

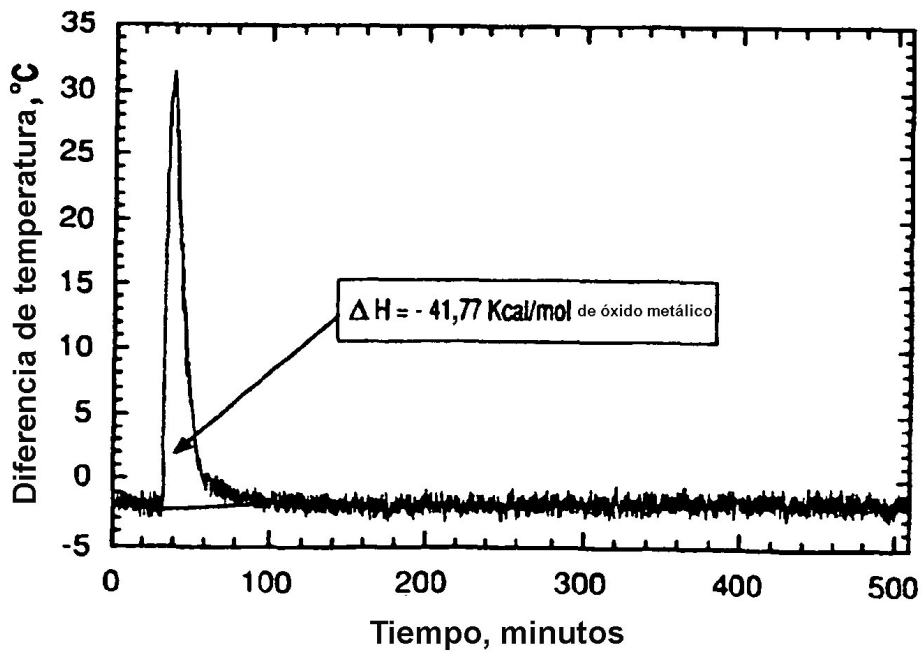


Figura 11B

CaMnO_{2,5}(6,1256 g)/1% de Pt/ZrO₂(1,0861 g), Primer ciclo de alimentación,
 Volumen = 6 cm³, 40 sccm CH₄/80 sccm Ar/120 sccm vapor, 210 kPa
 (30 psia)

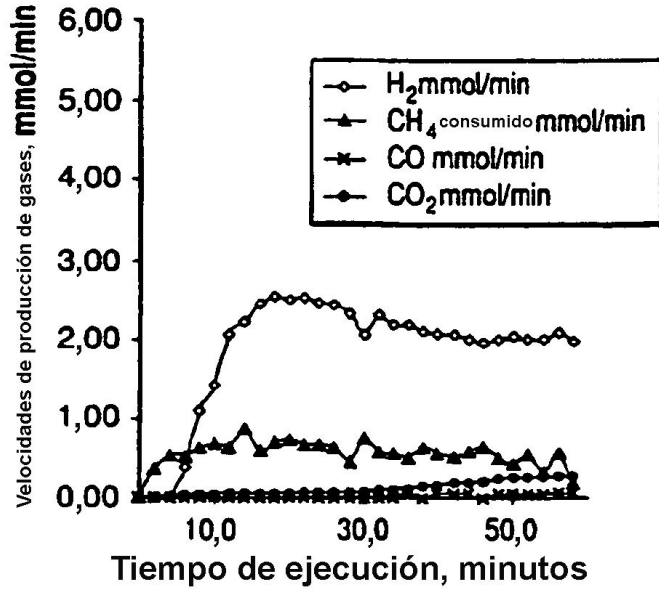


Figura 12A

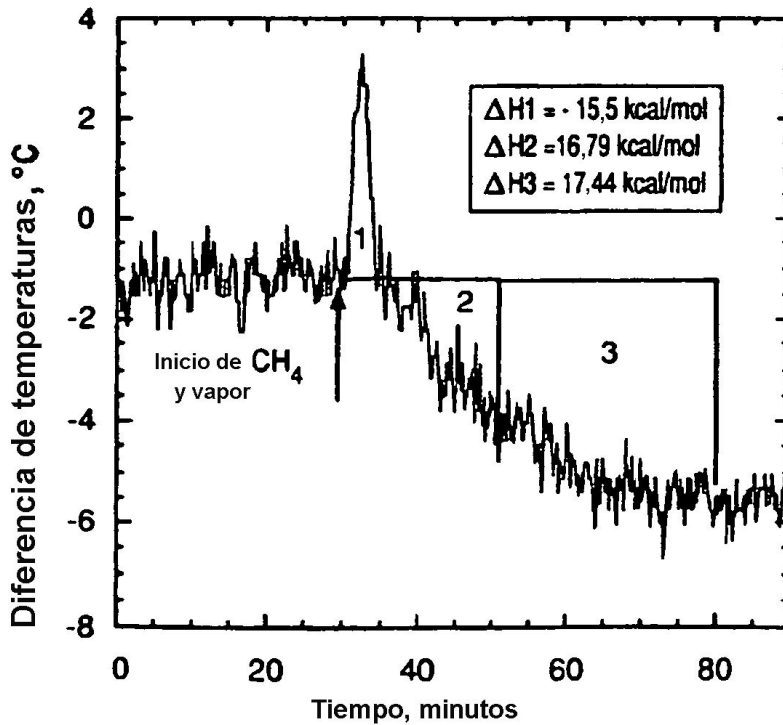


Figura 12B

Ca₂MnFeO₅ (6,0017 g)/KTI (1,0602 g), alimentación del primer ciclo,
 volumen = 6 cm³ 40 scmm CH₄/120 scmm vapor/80scmm Ar/@650°C,
 260 kPa (37 psia)

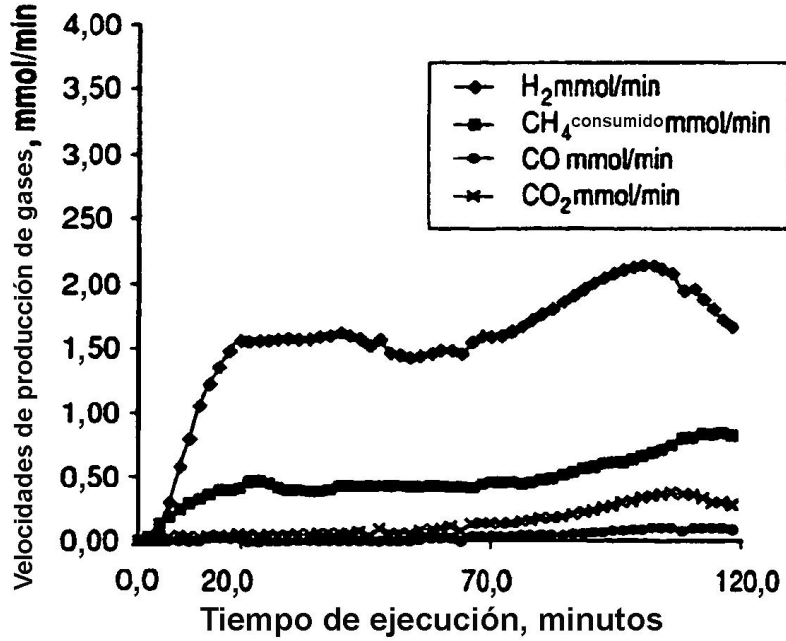


Figura 13A

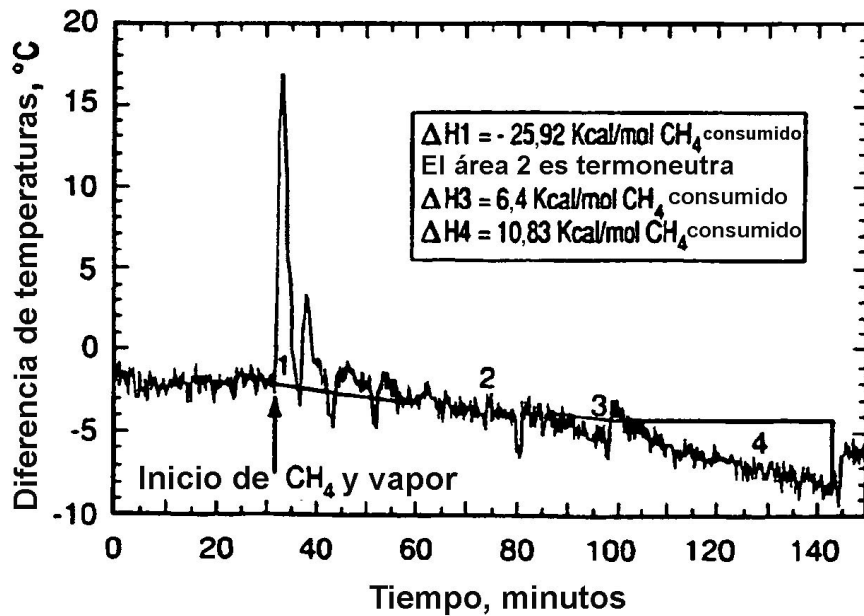


Figura 13B

Regeneración de $\text{Ca}_2\text{FeMnO}_5$ (6,2984g) @ 700 °C
 bajo 20% O_2/Ar , caudal = 80 sccm, 240 kPa (35 psia)

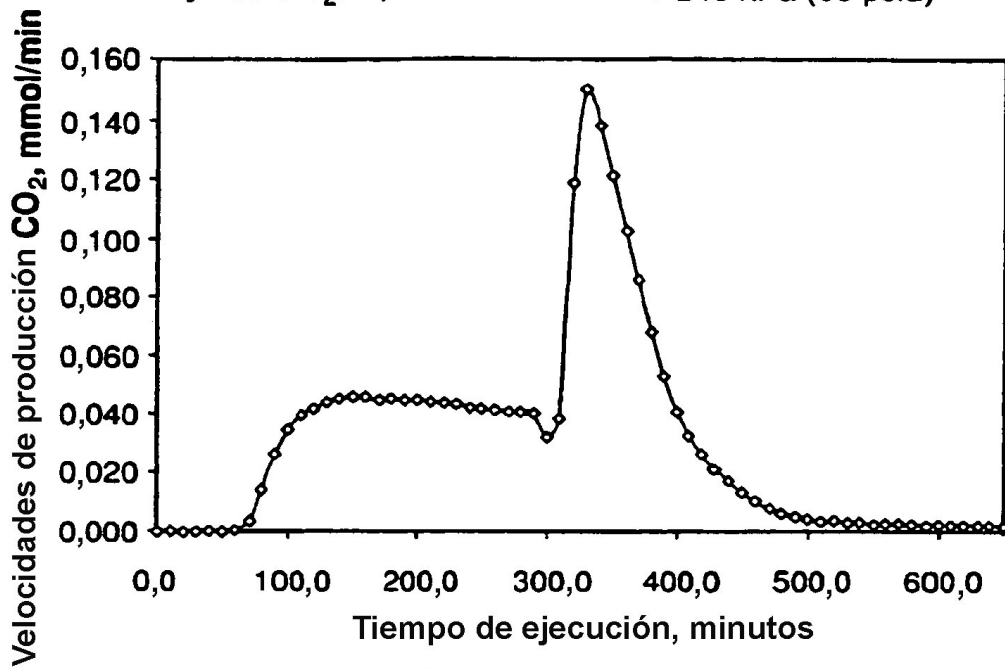


Figura 14A

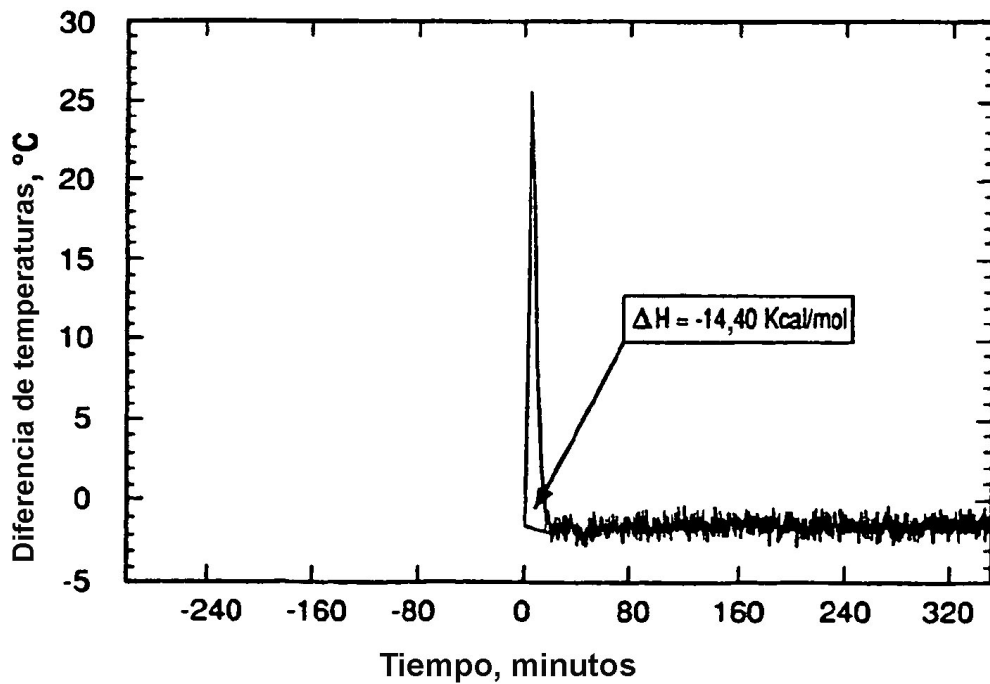


Figura 14B

$\text{Ca}_2\text{FeMnO}_5(\text{NiO})_{0,4}$ (6,4537 g) / 1% de Pt sobre Al_2O_3 (0,9424 g). Primer ciclo de alimentación, volumen = 6 cm^3 40 sccm CH_4 / 120 sccm vapor / 80 sccm Ar / @650°C, 230 kPa (33 psia)

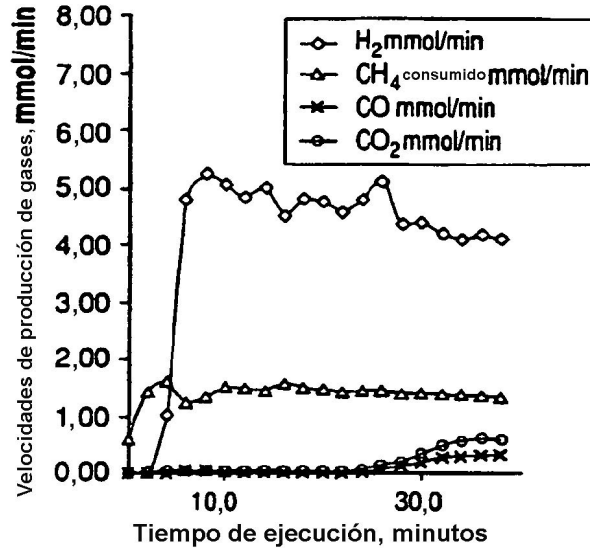


Figura 15A

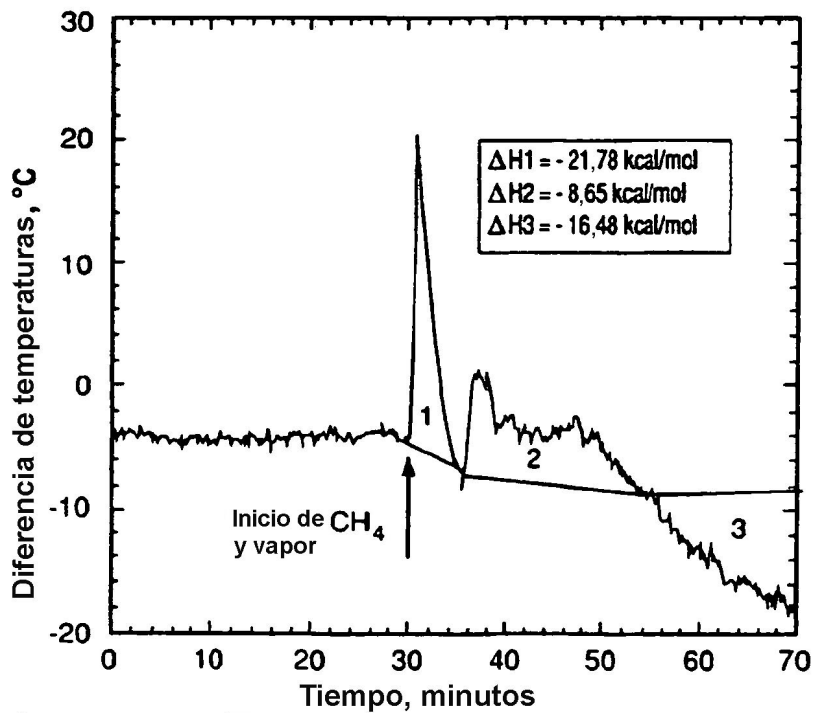


Figura 15B

$\text{Ca}_2\text{FeMnO}_5(\text{NiO})_{0,4}$ (6,4537 g)/1% de Pt sobre Al_2O_3 . Primer ciclo de regeneración.

T = 700 °C bajo 20 % O_2/Ar . Caudal = 80 sccm, 220 kPa (32 psia)

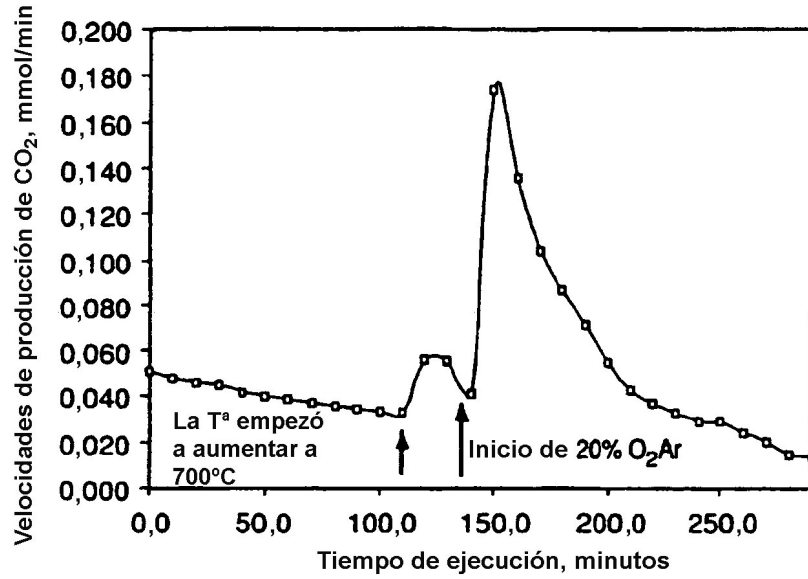


Figura 16A

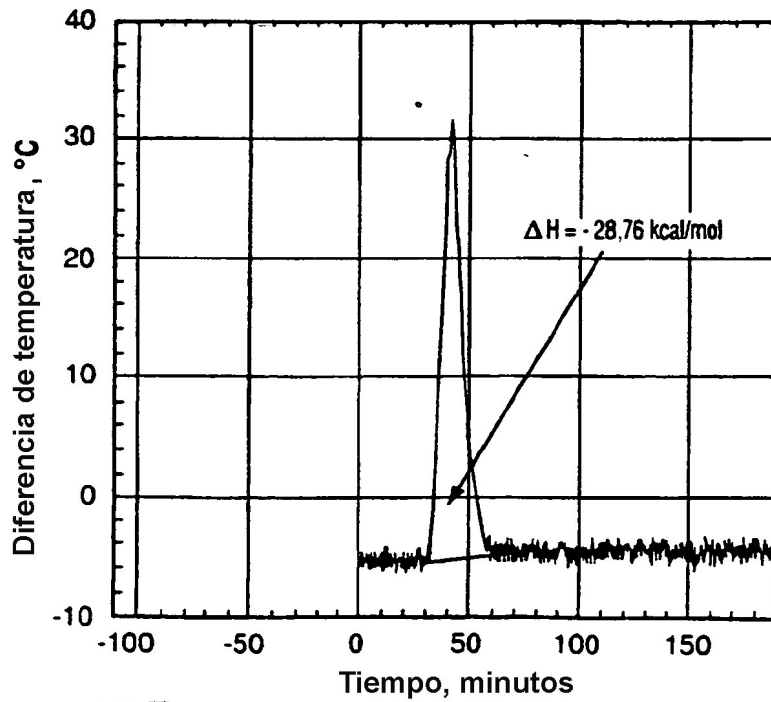


Figura 16B

$\text{Ca}_2\text{FeMnO}_5(\text{NiO})_{0,4}$ (6,4537 g)/1% de Pt sobre Al_2O_3 (0,9424 g), Alimentación del séptimo ciclo.
 Volumen = 6 cm^3 40 sccm CH_4 /120 sccm vapor /80 sccm Ar/@650 °C, 220 kPa (32 psia)

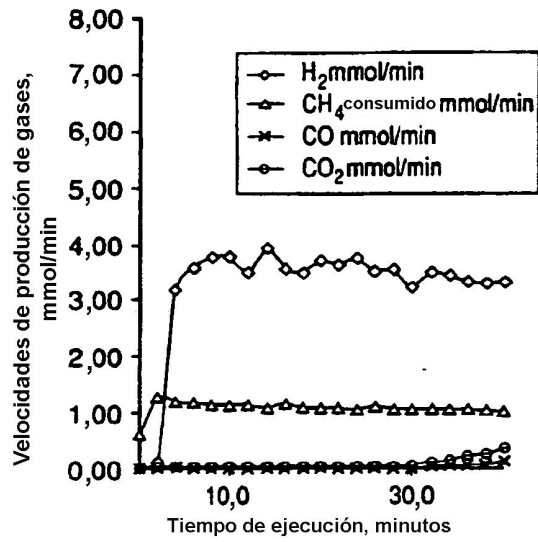


Figura 17A

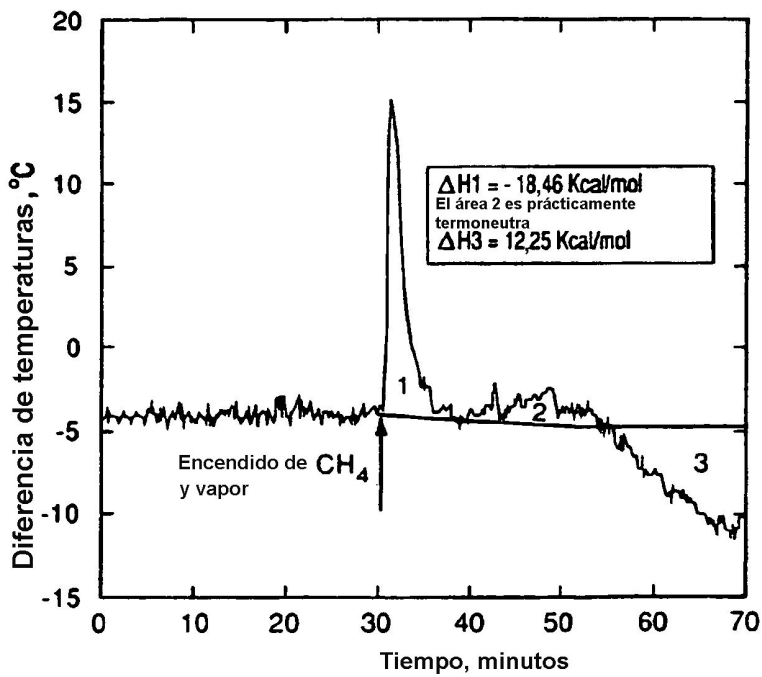


Figura 17B

$\text{Ca}_2\text{FeMnO}_5(\text{NiO})_{0,4}$ (6,4537 g)/1% de Pt sobre Al_2O_3 (0,9424 g), Séptimo ciclo de regeneración.
 Vapor (120 sccm)/20% O_2 /Ar (80 sccm). Volumen = 6 cm^3 @ 700 °C, 220 kPa (32 psia)

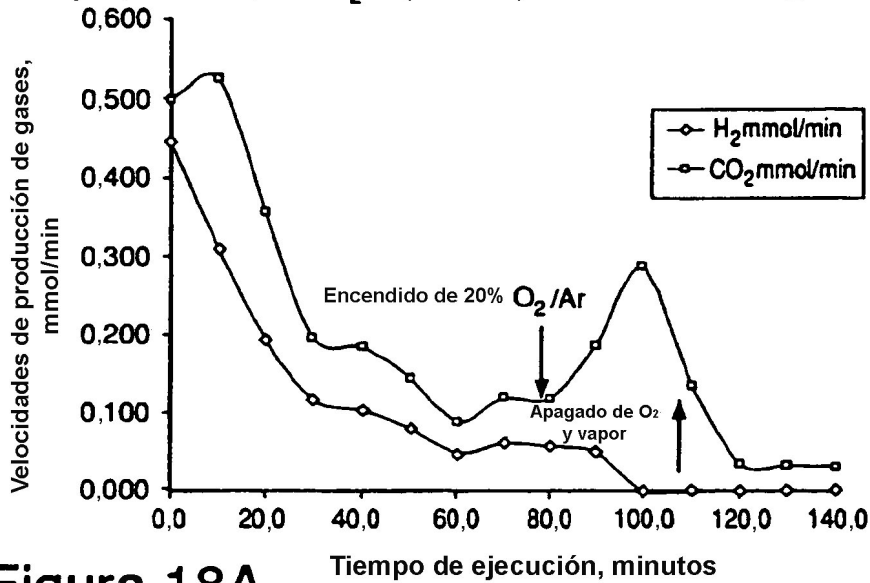


Figura 18A

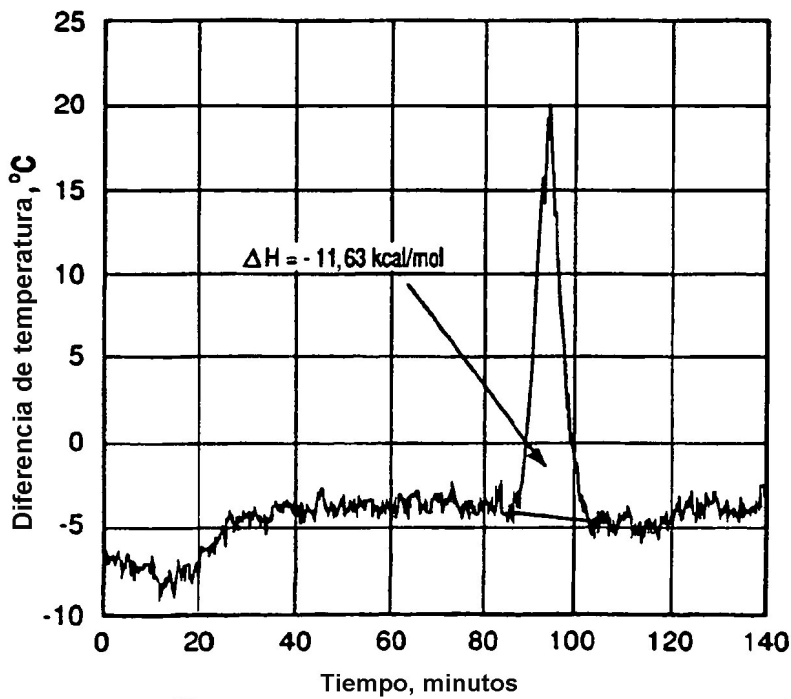


Figura 18B

$\text{Ca}_2\text{FeMnO}_5(\text{NiO})_{0,4}$ (6,4537 g)/1% de Pt sobre Al_2O_3 (0,9424 g), Décimo ciclo de regeneración.
 Vapor (120 sccm)/20% O_2 /Ar(20 sccm). Volumen = 6 cm^3 @700°C, 220 kPa (32 psia)

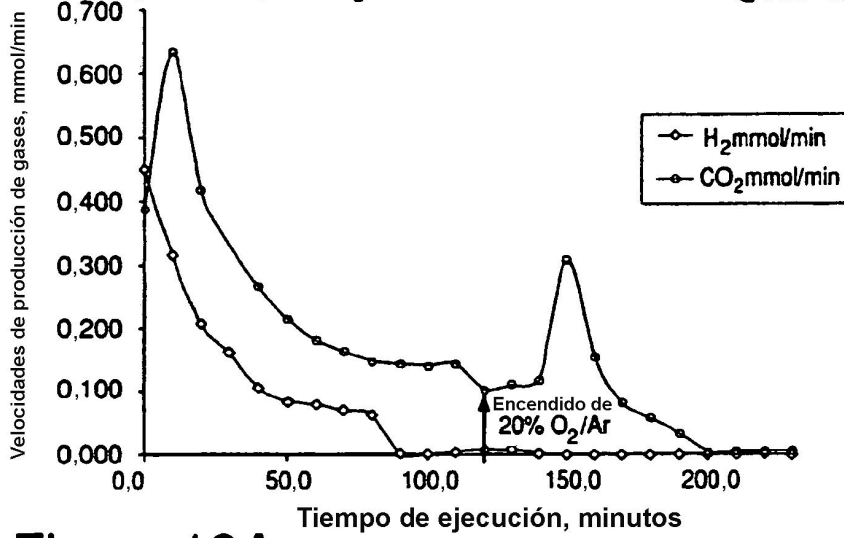


Figura 19A

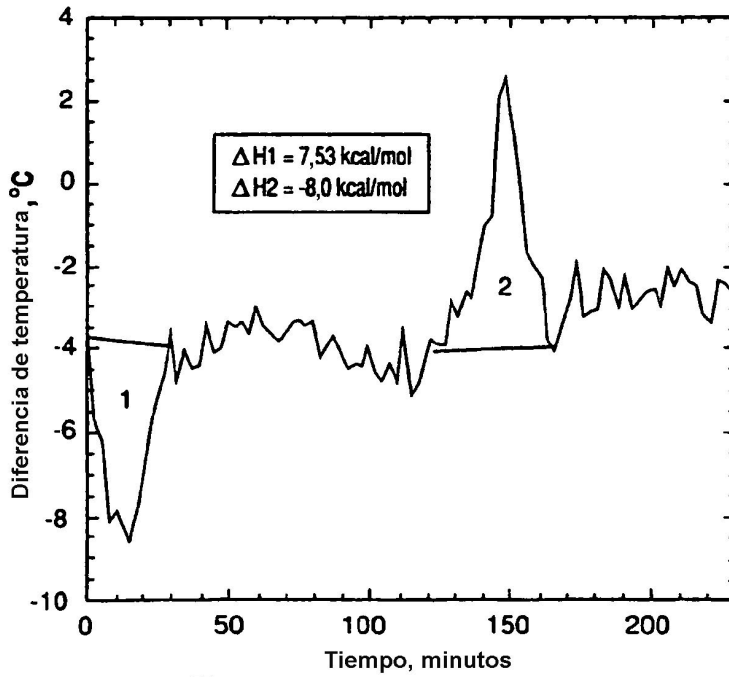


Figura 19B

$\text{Ca}_2\text{FeMnO}_5(\text{NiO})_{0.4}$ (6.9345 g)/4% de Rh/Aluminato de Litio (1,0037 g). Noveno ciclo de regeneración
 Vapor (40 sccm)/20% O_2 /Ar (80 sccm). Vol = 6 cm^3 @ 750 °C

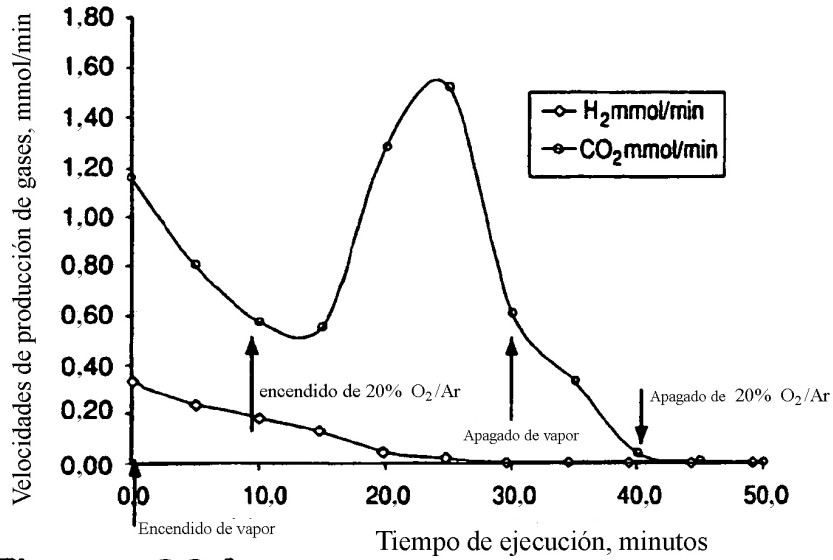


Figura 20A

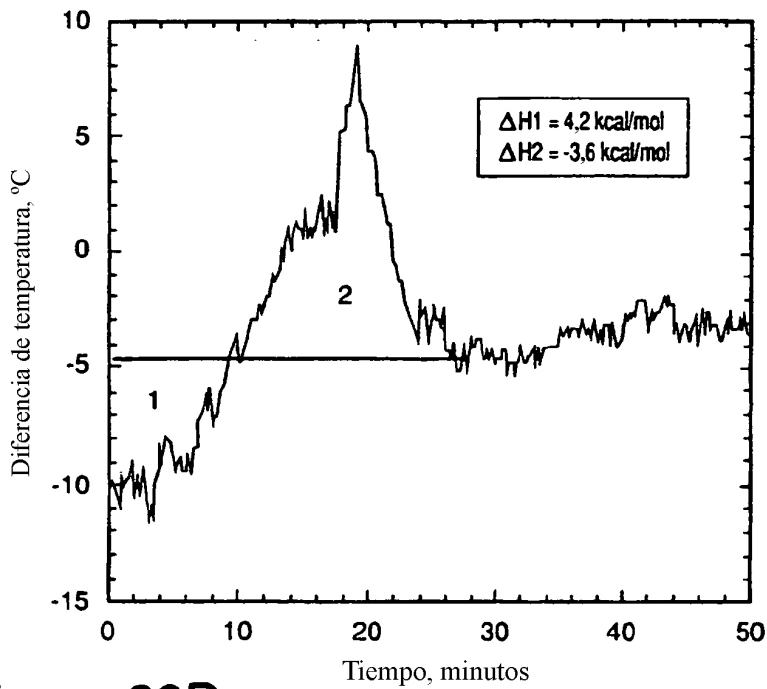


Figura 20B

$\text{Ca}_2\text{FeMnO}_5(\text{NiO})_{0,4}$ (6.4604 g)/1% de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0,9424 g). Tercer ciclo de alimentación.
 Vol = 6 cm^3 , 40 sccm CH_4 /120 sccm Vapor/80 sccm Ar/@650 °C, 720 KPa (104 psia)

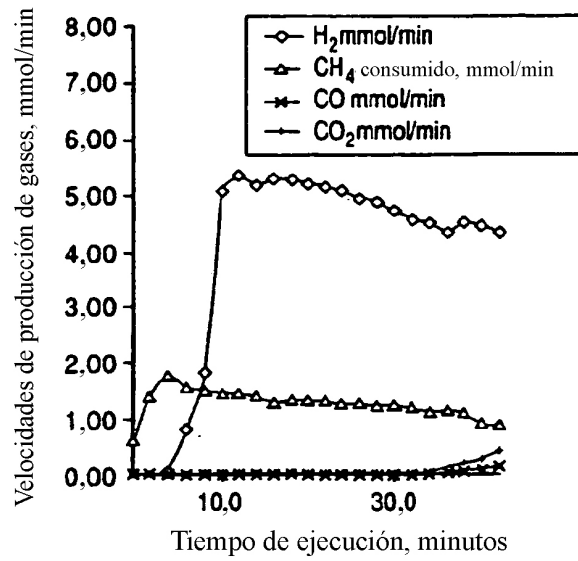


Figura 21A

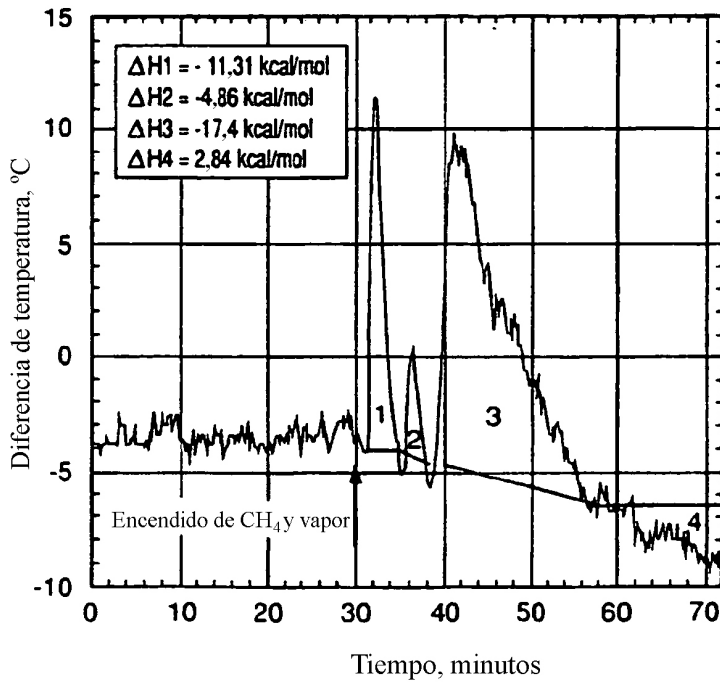


Figura 21B

$\text{Ca}_2\text{FeMnO}_5(\text{Pt})_{0,01}$ (6,0905 g)/4% de Rh/Aluminato de Litio (0,8020 g). Primer ciclo de alimentación.
 Vol = 6 cm³ 40 sccm CH₄/120 sccm Vapor/80 sccm Ar/@650°C, 270 KPa (39 psia)

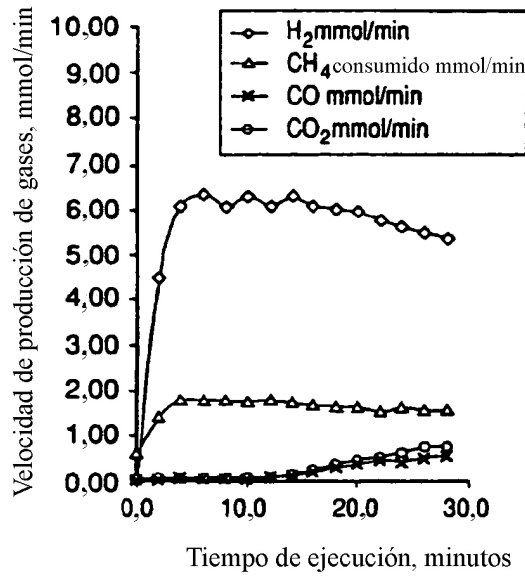


Figura 22A

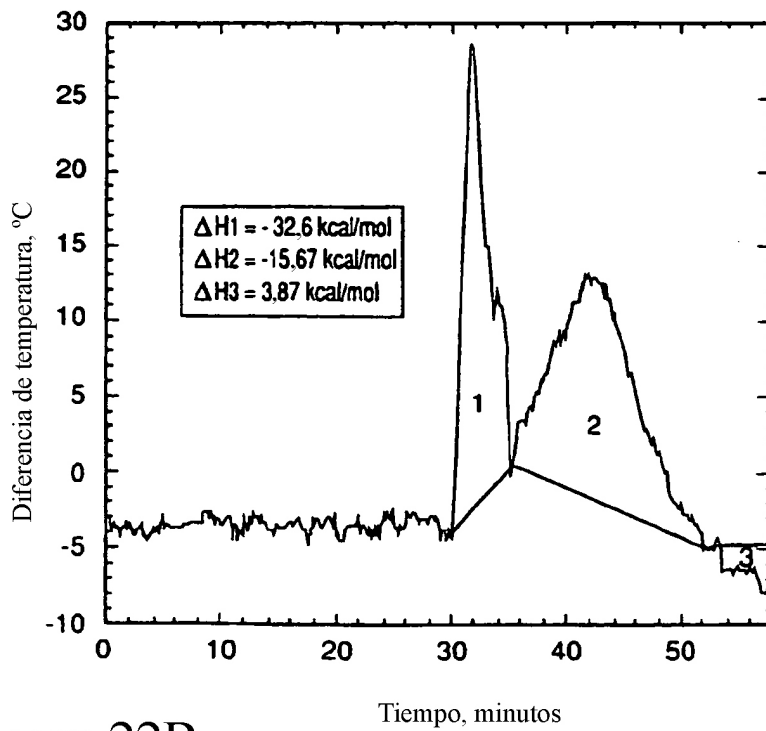


Figura 22B

$\text{Ca}_2\text{FeMnO}_5(\text{Pt})_{0,01}$ (6.0905 g)/4% de Rh/Aluminato de Litio (0,8020 g). Cuarto ciclo de alimentación.

Vol = 6cm^3 , 20 sccm CH_4 /60 sccm Vapor /40 sccm Ar/@ 650°C , 280 kPa (40 psia)

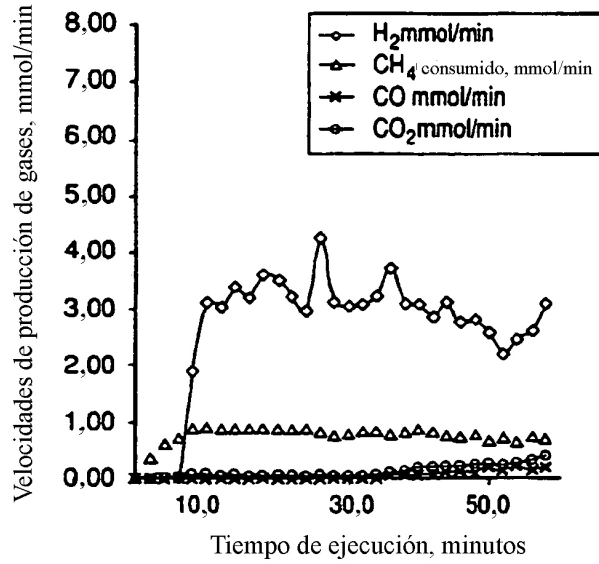


Figura 23A

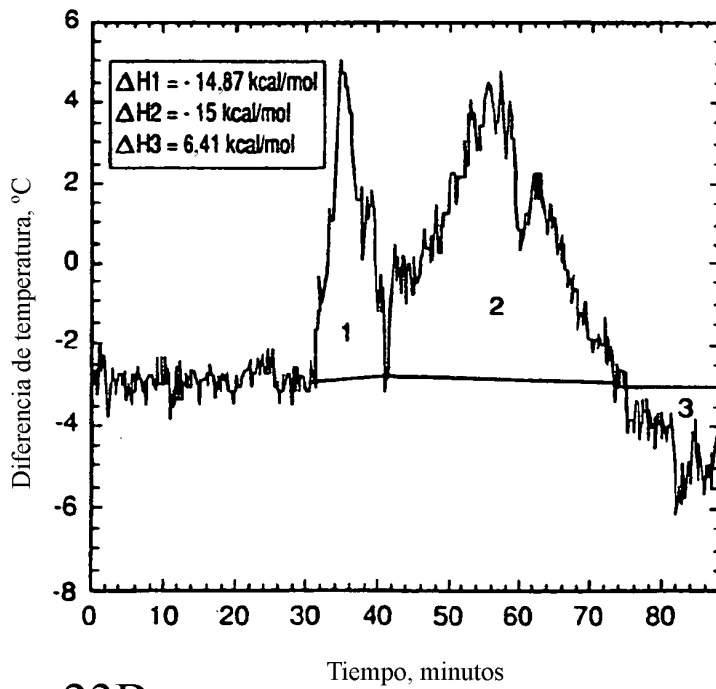


Figura 23B

Ca₂FeMnO₅ (6,9345 g)/ 4% de Rh/Aluminato de Litio (1,0037 g). Segundo ciclo de alimentación.
 vol = 6 cm³, 40 sccm CH₄/80 sccm Vapor /80 sccm Ar/@650°C, 280 KPa (41 psia)

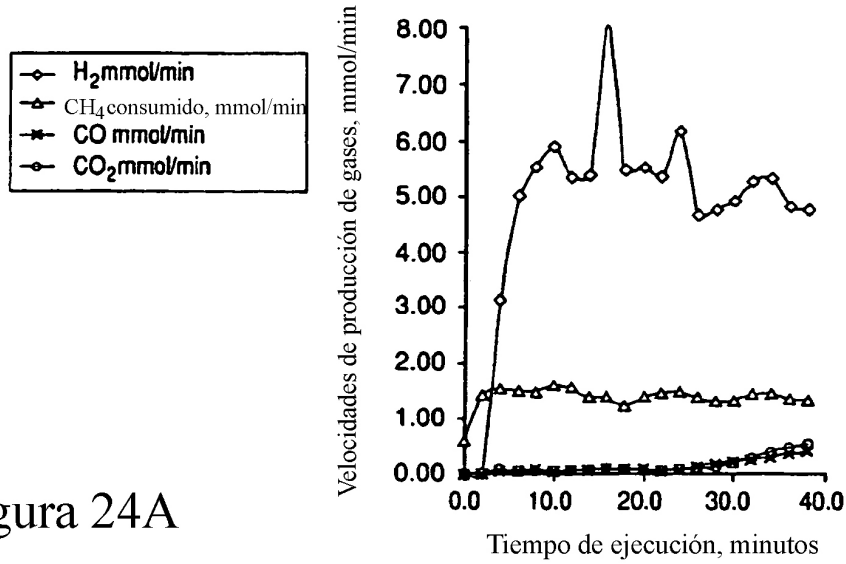


Figura 24A

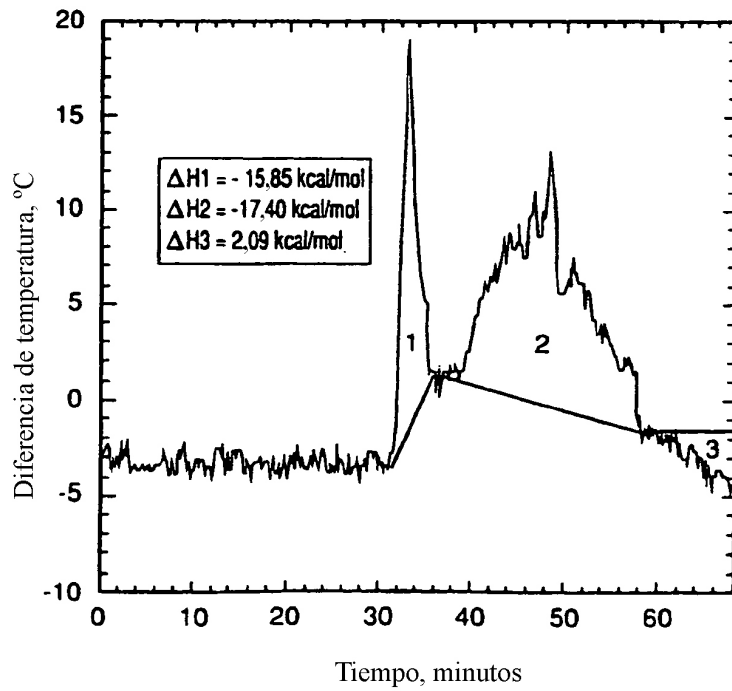


Figura 24B

Ca₂FeMnO₅ (6,9345 g)/4% de Rh/Aluminato de Litio(1,0037 g). Segundo ciclo de regeneración
 Ar (80scm, 30 min)/20% O₂/Ar (40scm) vol = 6 cm³ , @750°C

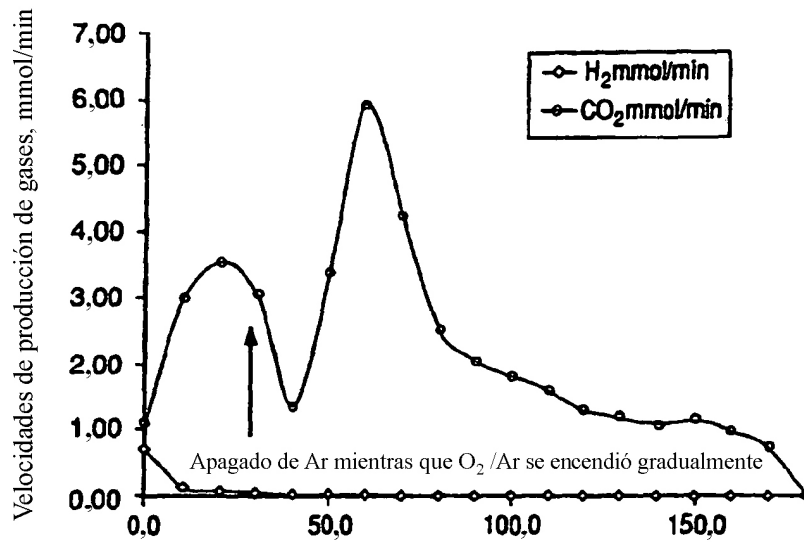


Figura 25A

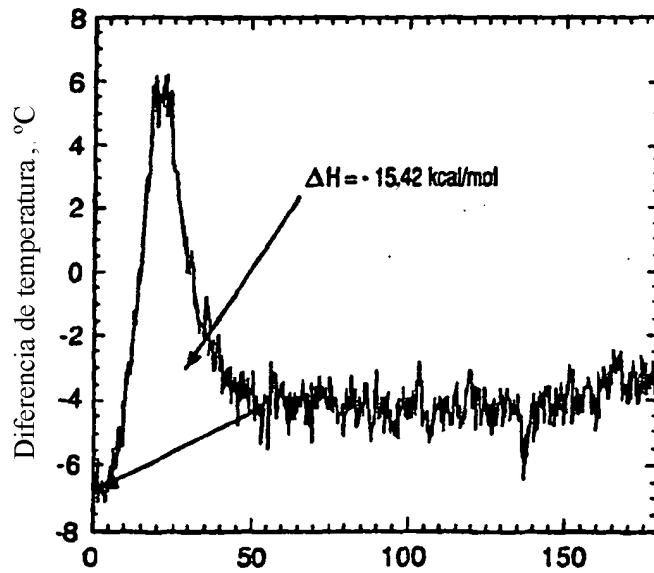


Figura 25B

CaMgFeMnO₅ (NiO)_{0,4} (7 g)/20% NiO/Al₂O₃ (1,3817 g). Primer ciclo de alimentación.
 volumen = 6 cm³, 40 sccm CH₄/1,2 sccm vapor/120 sccm Ar/@650°C 280 KPa (40 psia)

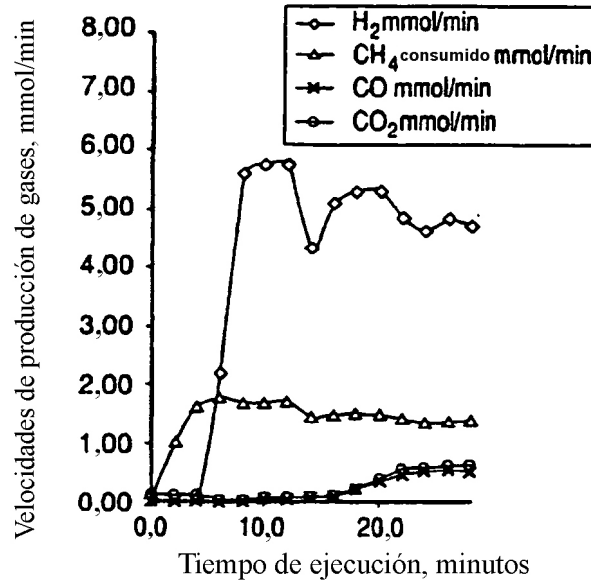


Figura 26A

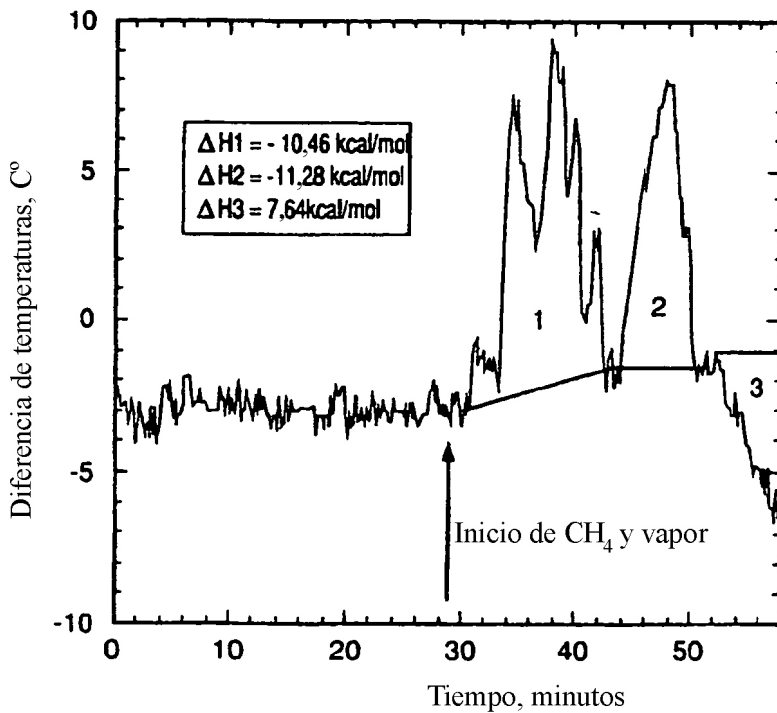


Figura 26B

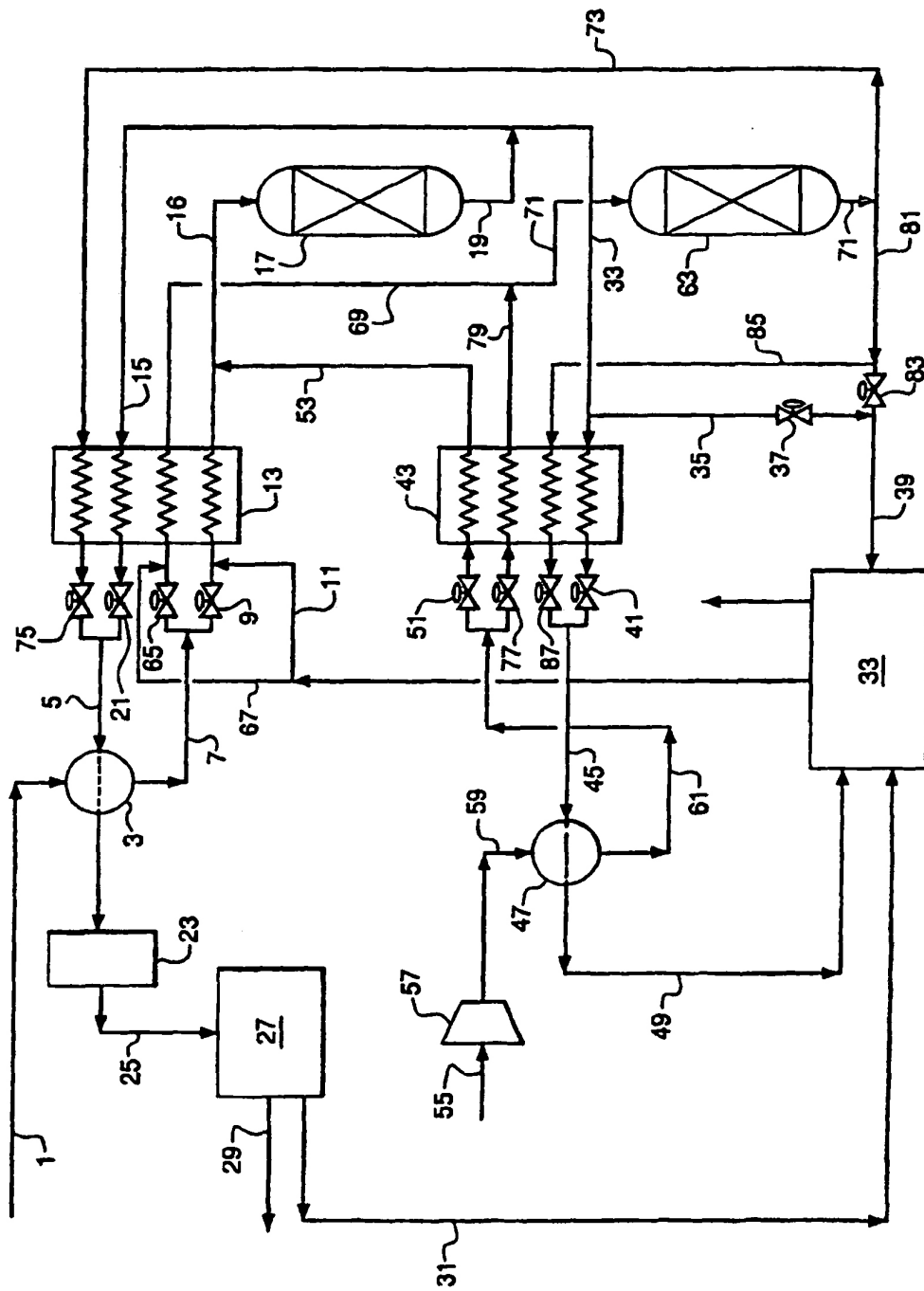


Figura 27

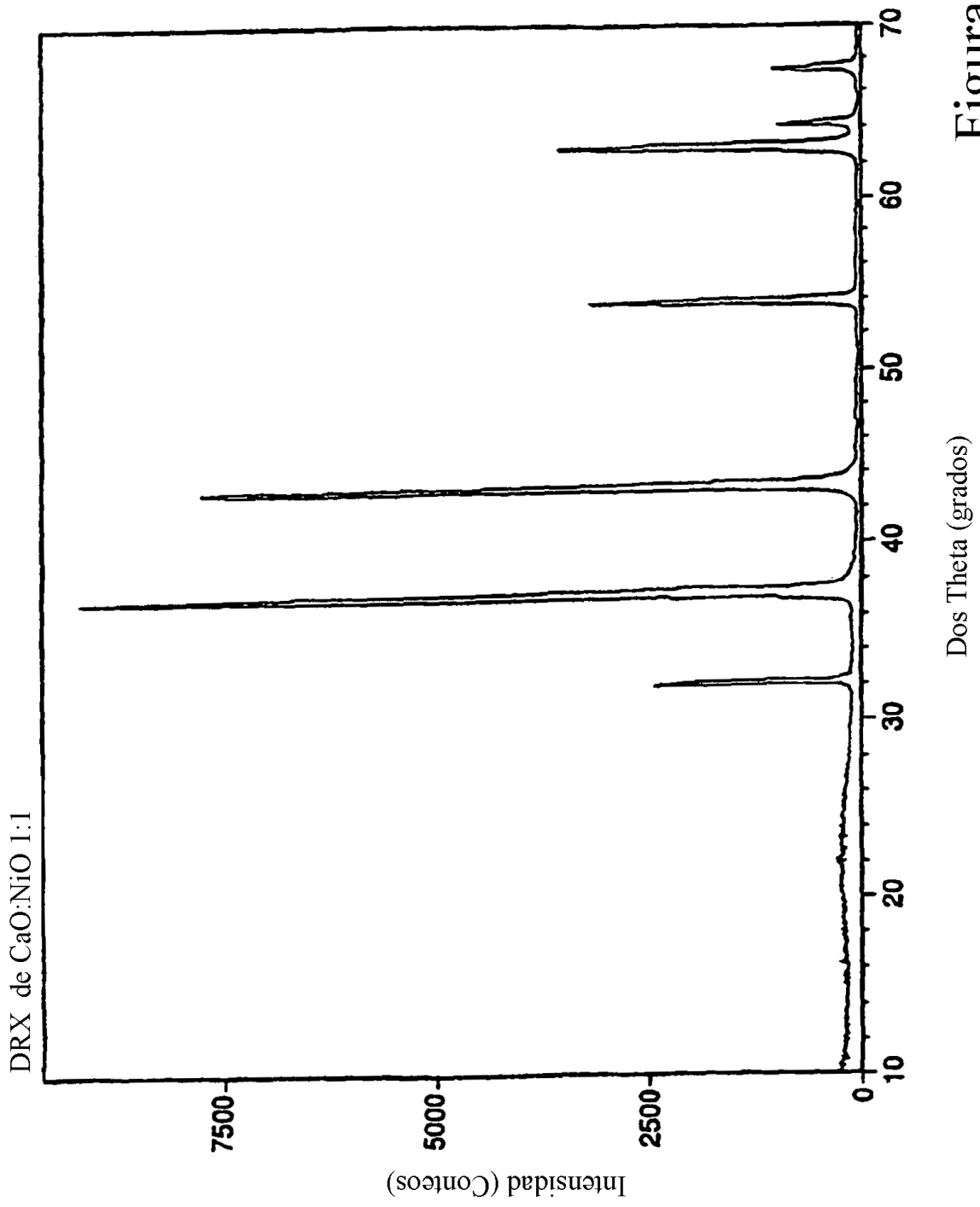


Figura 28

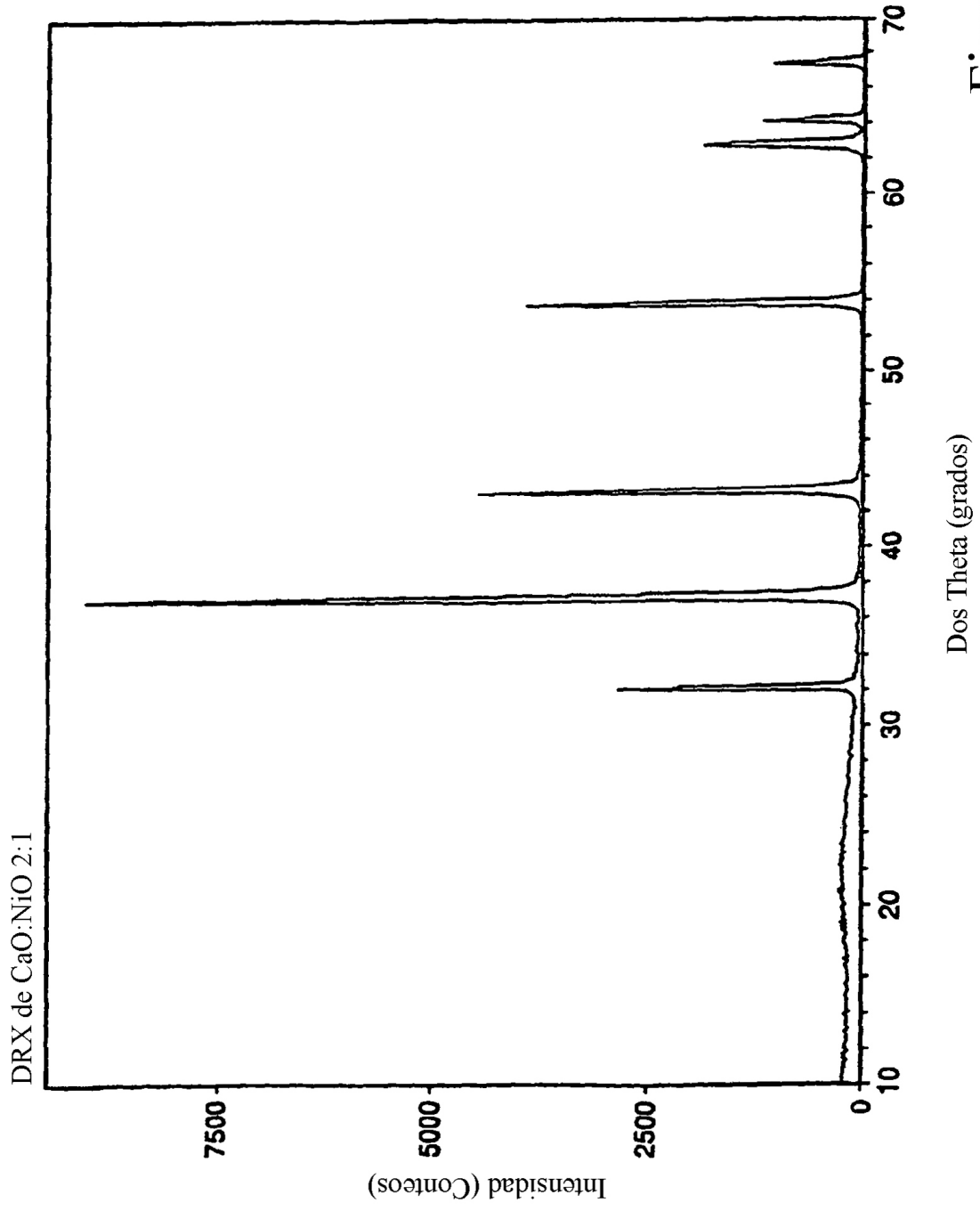


Figura 29