

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 118**

51 Int. Cl.:

**C01B 3/50** (2006.01)

**C01B 3/38** (2006.01)

**C01B 3/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06815767 .6**

96 Fecha de presentación: **28.09.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **2004544**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.12.2008**

54

Título: **Sistema reformador de vapor de combustible y proceso de arranque del reformador**

30

Prioridad:

**10.03.2006 US 781614 P**  
**25.09.2006 US 534822**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:

**18.12.2012**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:

**18.12.2012**

73

Titular/es:

**INTELLIGENT ENERGY, INC. (100.0%)**  
**2955 REDONDO AVENUE**  
**LONG BEACH, CA 90806, US**

72

Inventor/es:

**PORTER, BROOK ;**  
**DURAIWAMY, KANDASWAMY y**  
**WOODS, RICHARD ROOT**

74

Agente/Representante:

**LAZCANO GAINZA, Jesús**

**ES 2 393 118 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

Sistema reformador de vapor de combustible y proceso de arranque del reformador

**Antecedentes**

## 5 1. Campo

Esta descripción se relaciona generalmente con un procedimiento de arranque para reformadores de combustible de hidrocarburos o sistemas de procesamiento de combustible.

**Descripción del arte relacionado**

10 Un subsistema de generación de hidrógeno consiste de un reformador, una unidad de purificación de hidrógeno y componentes de soporte del proceso tales como válvulas, sensores, y reguladores. Los reformadores son dispositivos que convierten una corriente de combustible en una corriente rica en hidrógeno. Estas corrientes ricas en hidrógeno también pueden contener gases tales como dióxido de carbono, monóxido de carbono, nitrógeno, vapor de agua, metano, y otros gases en dependencia de la composición del combustible. Los reformadores de fase gaseosa a alta temperatura pueden ser de varios tipos incluyendo reformadores de vapor, reformadores autotérmicos, y reformadores de oxidación parcial, e híbridos de estos reformadores. En general, 15 los reformadores de vapor usan vapor para reaccionar con el combustible, mientras que los reformadores autotérmicos usan vapor y oxígeno, y los reformadores de oxidación parcial usan solamente oxígeno.

20 Un reformador de vapor consiste de un lecho catalizador del reformado en comunicación térmica con una fuente de combustión de manera que el calor de la cámara de combustión se transfiere desde las reacciones de combustión hacia el catalizador del reformador para mantener la reacción endotérmica de reformado de vapor. Estos sistemas pueden ser de gran escala industrial o unidades compactas diseñadas para la integración directa con una aplicación de uso del hidrógeno corriente abajo.

25 El proceso de reformado de vapor ha existido en la práctica industrial por más de cien años y en general varias técnicas son bien conocidas para evitar reacciones no deseadas. Estas técnicas incluyen lo siguiente: 1) la adición de vapor en exceso o mantener la relación de vapor a carbono tan alta como sea práctico basado en la eficiencia térmica, los suministros de reactivos disponibles, y la complejidad del sistema que sea aceptable; 2) mantener un lazo de reciclaje de gas de hidrógeno dentro del proceso; 3) seleccionar sistemas catalizadores que promuevan las reacciones deseadas; 4) seleccionar los materiales de tuberías y recipientes que no promuevan las reacciones no deseadas en superficies internas; 5) operar el proceso de reformado en una condición de estado estable para mantener un perfil térmico y de presión diseñado adecuadamente dentro de las secciones catalizadoras; 6) eliminar o minimizar los transientes del proceso los que pueden alterar los perfiles térmicos y de presión balanceados; 7) establecer una sección de prerreformado a menor temperatura para crear de manera controlable un ambiente rico en hidrógeno y disminuir la longitud promedio y/o la complejidad de los compuestos de alimentación antes de la sección de reformado a alta temperatura; y 8) otros. 30 35

40 Un generador de energía de celdas de combustible es un ejemplo de una aplicación en la que se usan unidades compactas. En estas aplicaciones, el generador de energía de celdas de combustible y por lo tanto el subsistema de generación de hidrógeno y el reformador, pueden requerir cambiar de encendido a apagado y viceversa dependiendo de la aplicación y las características de carga específicas. Este tipo de operación de arranque y paro impone condiciones difíciles al sistema reformador y puede provocar reacciones secundarias inaceptables. Tal reacción secundaria es la formación de carbono sólido, la que puede deberse a varias razones incluyendo concentraciones bajas de vapor, bajas temperaturas, y altas presiones antes de alcanzar los perfiles de operación estables. Esto es especialmente cierto durante la fase de arranque de operación. Lo que se necesita es un protocolo de configuración y operación de un sistema de generación de hidrógeno que minimice las condiciones más probables para resultar en la formación de carbono sólido. 45

50 La US 2005/0281735 A1 describe un generador compacto de hidrógeno para su uso con celdas de combustible y otras aplicaciones incluyendo un reactor de membrana de hidrógeno que tiene una cámara de combustión y una cámara de reacción, las cámaras que tienen una conexión fluida y una relación de intercambio de calor entre sí. Ésta no describe un sistema o proceso que reduce la formación de carbono sólido en un sistema de generación de hidrógeno.

55 La EP 1468700 A2 describe un sistema de reformado y método para operar un dispositivo de control de emisiones de escape para controlar las emisiones de escape. Ésta no describe un sistema o proceso de arranque para reducir la formación de carbono sólido en un sistema de generación de hidrógeno.

5 La US 5686196 describe un sistema para operar un generador de celdas de combustible de óxido sólido con combustible diesel que comprende medios para mezclar una mezcla de diesel-hidrógeno, reformar el combustible, separar el hidrógeno y suministrar una parte del hidrógeno de retorno a los medios de mezclado. Ésta no describe un sistema o proceso que reduce la formación de carbono sólido en un sistema de generación de hidrógeno.

10 La WO 03/031047 describe un sistema para reformar combustible de hidrocarburos en hidrógeno que comprende un reformador endotérmico para reformar el combustible y producir un medio de salida que incluye hidrógeno, y un calentador para proporcionar calor al reformador, en donde una parte del hidrógeno de salida se usa como una fuente de energía para el calentador. Ésta no describe un sistema o proceso de arranque para reducir la formación de carbono sólido en un sistema de generación de hidrógeno.

### Sumario

15 De acuerdo con una implementación ejemplar, se describe un procedimiento de arranque para minimizar el potencial de formación de carbono sólido en un sistema compacto de generación de hidrógeno. La configuración del sistema de generación de hidrógeno comprende básicamente una sección de vaporización de combustible que vaporiza agua y combustible y los mezcla con un flujo recirculante de hidrógeno. La sección de vaporización se conecta a un reformador de combustible conectado a una unidad de purificación de reformado, la que, a su vez, se conecta a una unidad de almacenamiento de hidrógeno, la que suministra el flujo de hidrógeno a la  
20 sección de vaporización. El reformador de combustible tiene una sección catalizadora de reformado y una sección de cámara de combustión. En la sección de cámara de combustión una parte del hidrógeno se mezcla con aire y (catalíticamente) se quema para generar calor usado para aumentar la temperatura de la sección catalizadora de reformado del reformador. El procedimiento de arranque comprende la iniciación de un flujo de hidrógeno desde la unidad de almacenamiento, dirigir el flujo de hidrógeno a través de la sección catalizadora de reformado del reformador de combustible después de la cual éste fluye hacia la unidad de purificación de hidrógeno, donde se dirige a la sección de la cámara de combustión del reformador.

30 En otras palabras, un sistema de generación de hidrógeno de acuerdo con la descripción incluye un ensamble reformador que tiene una entrada de proceso para recibir un combustible y produce un gas reformado en el mismo. El ensamble reformador incluye una sección de vaporización que recibe y vaporiza el combustible junto con agua y que pasa el vapor a una sección catalizadora del reformador que se calienta por una sección de cámara de combustión alimentada por el gas de salida de la unidad de purificación de H<sub>2</sub> junto con una fuente de aire de combustión. Una unidad de purificación de H<sub>2</sub> recibe el gas reformado desde el ensamble reformador y separa el H<sub>2</sub> puro del gas reformado. La unidad de purificación de H<sub>2</sub> tiene una salida de H<sub>2</sub> puro y una salida  
35 de gas de salida. Una unidad de almacenamiento de H<sub>2</sub> se conecta a la salida de H<sub>2</sub> puro de la unidad de purificación de H<sub>2</sub> para recibir el H<sub>2</sub> puro, y, a su vez, la unidad de almacenamiento de H<sub>2</sub> tiene una salida que se puede conectar selectivamente a la entrada de proceso del ensamble reformador durante la operación de arranque del sistema.

40 El proceso de arranque comprende la operación de:

generar calor en la sección de cámara de combustión del ensamble reformador pasando H<sub>2</sub> desde la unidad de almacenamiento de H<sub>2</sub> a través de la sección de vaporización, la sección catalizadora del reformador, la unidad de purificación de H<sub>2</sub> y a través de la conexión de gas de salida hacia la sección de cámara de combustión; y preferiblemente comprende las operaciones de:

45 introducir agua y combustible a través de la sección de vaporización y la sección catalizadora del reformador para generar gas reformado;

pasar el gas reformado a través de la unidad de purificación de H<sub>2</sub> hacia la conexión de gas de salida a la sección de cámara de combustión; y

50 establecer una contrapresión en la sección catalizadora del reformador y la sección del vaporizador para disminuir el flujo de hidrógeno desde la unidad de almacenamiento de H<sub>2</sub> hasta que no se requiere más demanda adicional de H<sub>2</sub> desde la unidad de almacenamiento. En este punto, se ha alcanzado la operación normal estable del sistema, y entonces se mantiene sin hidrógeno suplementario. El hidrógeno utilizado durante el arranque se repone entonces hacia la unidad de almacenamiento de H<sub>2</sub> mientras se suministra el hidrógeno hacia aplicaciones corriente abajo como puede requerirse. Esta configuración de sistema y proceso de arranque elimina cualquier necesidad de encendido por chispa, quemadores, u otros mecanismos calentadores, simplificando por lo tanto el diseño y operación del sistema completo.

5 Otras características y ventajas de la presente descripción se expondrán, en parte, en las descripciones que siguen y los dibujos acompañantes, en donde se describen y se muestran modalidades preferidas y algunas implementaciones ejemplares de la presente descripción, y en parte, será evidente para los expertos en la materia durante el examen de la siguiente descripción detallada tomada junto con los dibujos acompañantes.

### Figuras

La Figura 1 muestra un diagrama que ilustra en un esquema un sistema de generación y purificación de hidrógeno.

10 La Figura 2 es un diagrama de flujo de una modalidad del procedimiento de arranque de acuerdo con la descripción para operar el sistema mostrado en la Figura 1.

La Figura 3 es un diagrama de flujo de otra modalidad del procedimiento de arranque de acuerdo con la descripción para operar el sistema mostrado en la Figura 1.

### Descripción detallada

15 La presente descripción se relaciona con un sistema de generación de hidrógeno y un procedimiento de arranque para minimizar el potencial de formación de carbono durante el arranque.

20 La Figura 1 muestra una representación esquemática de un sistema de esta descripción. El sistema 1 comprende un sistema de generación de hidrógeno que consiste principalmente de una unidad reformadora 2, una unidad de purificación de hidrógeno 3 y una unidad de almacenamiento de hidrógeno 4. La unidad reformadora consiste de una sección catalizadora del reformador 13, una sección de combustión o de cámara de combustión 15, y una sección del vaporizador 12. La sección catalizadora del reformador 13 está en contacto térmico con la sección de la cámara de combustión 15 a través de la superficie de transferencia de calor 17. La sección del vaporizador 12 tiene también una superficie intercambiadora de calor 18.

25 Durante la operación normal del sistema 1, el combustible y el agua 30 entran a la unidad reformadora 2 y más específicamente a la sección del vaporizador 12 donde el calor de los gases de escape de la combustión procedentes de la sección de la cámara de combustión 15 pasa a través de los canales de intercambio de calor en la sección del vaporizador 12. El combustible y/o agua 30 pueden o no precalentarse y prevaporizarse usando otras fuentes de calor antes de entrar a la sección del vaporizador 12. Este calor provoca que el agua líquida y el combustible se vaporicen en una mezcla de combustible/vapor vaporizada antes de pasar a través de la conexión 31 y hacia la sección catalizadora del reformador 13. La mezcla combustible/vapor vaporizada caliente entra en la sección catalizadora del reformador 13 y reacciona con el catalizador en la sección catalizadora del reformador 13 para formar una corriente de gas reformado rico en hidrógeno que sale de la sección catalizadora 13 a través de la conexión 32. Esta corriente de gas reformado rico en hidrógeno contiene un exceso de vapor de agua. El exceso de vapor de agua se condensa a partir del gas reformado en un condensador (no ilustrado en el esquema de la Figura 1), típicamente hasta un punto de rocío por debajo de 70°C. Esta corriente de gas reformado parcialmente seca fluye hacia la unidad de purificación de hidrógeno 3 en la que el gas de hidrógeno puro se separa de los otros gases en la corriente de reformado. El gas de hidrógeno puro pasa a través de la conexión 36 y los otros gases o corriente de gas de salida separada del gas de hidrógeno puro pasa a través de la conexión 33 y salen de la unidad de purificación de hidrógeno 3.

45 La corriente de gas de salida que sale todavía contiene especies combustibles que incluyen algo de hidrógeno. Esta corriente de gas de salida fluye hacia la sección de la cámara de combustión 15 en la unidad reformadora 2 donde se mezcla con oxígeno (típicamente aire) introducido a través de la conexión 41 para formar una mezcla combustible que reacciona o se quema en la sección de la cámara de combustión 15. Esta combustión genera calor que se transfiere a través de la superficie de intercambio de calor 17 hacia la sección catalizadora del reformador 13 para proporcionar el calor necesario para las reacciones catalíticas de reformación.

50 El gas de escape de combustión tibio fluye desde la sección de la cámara de combustión 15 a través de la conexión 34 hacia el intercambiador de calor 18 el que está en contacto térmico con la mezcla de agua y combustible que entra a la sección del vaporizador 12 a través de la conexión 30. Después de liberar su energía térmica el gas de escape de la combustión que pasa a través del intercambiador de calor 18 sale del sistema a través de la conexión de escape 35.

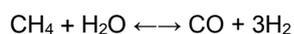
55 Al mismo tiempo, la corriente de hidrógeno puro desde la unidad de purificación de hidrógeno 3 pasa a través de la conexión 36 y la válvula 20, y a través de la conexión 37 entra a la unidad de almacenamiento de hidrógeno 4

en donde se almacena. El hidrógeno puede entonces extraerse desde la unidad de almacenamiento 4 a través de las conexiones 38 y 39 mediante la válvula 22 hacia la aplicación externa donde se usa. La válvula de arranque 21 se cierra durante la operación normal. Las válvulas de aislamiento 20 y 22 se abren para fluir durante la operación normal.

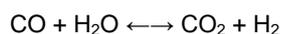
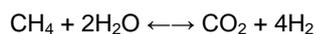
5

Durante la operación normal el control de temperaturas, perfiles de temperatura, presiones, relaciones de agua a combustible, y otros parámetros mantienen una operación estable del proceso de reformado. Esto implica que las reacciones deseadas tales como la conversión de combustibles de hidrocarburo líquidos  $(-CH_2-)_n$ , donde  $n$  representa la longitud de la cadena de hidrocarburo típica, y/o metano ( $CH_4$ ) se promueven mediante las

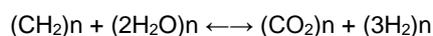
10



15

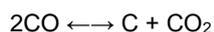
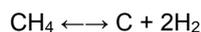


20

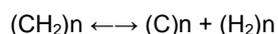


En general las reacciones no deseadas para los combustibles similares son las siguientes:

25



30



Esta es una representación muy simplista de las reacciones de equilibrio de reformado de vapor las que pueden involucrar interacciones mucho más complejas y reacciones de paso, especialmente cuando se procesan combustibles comerciales complejos tales como gas natural, gas licuado de petróleo, gasolina, queroseno, diesel, y otros. Algunos de estos combustibles contienen hidrocarburos no saturados y compuestos aromáticos, cuyos carbonos de doble enlace y estructuras de anillo complejas pueden promover la formación de carbono sólido.

35

En aplicaciones tales como sistemas de celdas de combustible y estaciones de reabastecimiento de hidrógeno, se requiere que los sistemas de generación de hidrógeno sean compactos, de baja capacidad, de bajo costo de capital, altamente eficientes, y autosuficientes de agua mientras se operen como unidades seguidoras de cargas transientes y potencialmente de ciclos diarios de encendido/apagado. Estos requisitos dictan enfoques avanzados debido a que no son factibles muchas de las técnicas de la práctica industrial establecidas discutidas previamente. Esto es especialmente cierto durante los ciclos de arranque y paro cuando la temperatura de operación normal y los perfiles de proceso aún están siendo establecidos.

45

El sistema innovador de la presente descripción facilita un procedimiento de arranque único que logra alcanzar los requisitos de los sistemas compactos de generación de hidrógeno mientras minimiza el potencial de formación de carbono durante el arranque, mejora la transferencia de calor hacia el reactor, y mantiene la reducción del catalizador. La primera característica del sistema es que incorpora una unidad de purificación de hidrógeno 3 la que se usa para separar el hidrógeno puro que puede fácilmente almacenarse en la unidad 4 y una corriente de gas de salida 33 la que se usa para alimentar la sección de la cámara de combustión 15.

50

Dos tipos de unidades de purificación de hidrógeno 3 se consideran más relevantes para su uso en un sistema compacto de generación de hidrógeno, tal como el sistema 1 mostrado en la Figura 1. El sistema innovador, sin embargo, no se limita por estos conceptos y esta descripción se proporciona sólo para fines ilustrativos. Una unidad de purificación ejemplar es una unidad de adsorción oscilante a presión (PSA) en la que el gas reformado presurizado se pasa sobre un material adsorbente tal como zeolitas, el que muestra una preferencia para adsorber especies gaseosas diferentes de hidrógeno en la corriente de reformado. Esto permite que el gas producto hidrógeno puro se aisle y se entregue desde la unidad con una presión cerca de la presión del reformado de alimentación. Típicamente, se usan múltiples lechos de adsorción de manera que un lecho se opera en el modo de adsorción a presión, mientras que el otro lecho se despresuriza permitiendo que las

60

especies adsorbidas se liberen creando la corriente de gas de salida, la que sale de la unidad de purificación de hidrógeno a baja presión (cercana a la ambiental). Las unidades de PSA pueden construirse en muchas configuraciones diferentes.

5 Una configuración específica usa válvulas giratorias en ambos extremos de los tubos llenos con materiales adsorbentes. La disposición de tubos puede tener casi cualquier cantidad de tubos, pero típicamente tiene cuatro, seis, ocho, o más. Cada válvula tiene varios caminos de flujo complejos los que conectan el extremo de cada tubo a otro tubo en la disposición, para producir una conexión de tanque/flujo, la conexión de alimentación, y/o la conexión de gas de salida. A medida que la válvula gira, los tubos en la disposición se secuencian a través de ciclos optimizados de presurización y despresurización. El flujo de masa a través de la unidad y el flujo relativo entre la conexión de flujo del producto y la conexión de flujo del gas de salida pueden controlarse mediante el flujo/presión de alimentación, la velocidad de rotación y las configuraciones de orificios internos dentro de la PSA. La ventaja de este tipo de PSA es que puede operar a varias tasas de flujo de alimentación, presiones de alimentación, y velocidades de ciclo para lograr variaciones en la contrapresión del sistema, la recuperación de hidrógeno, y por lo tanto, el flujo relativo entre las conexiones del flujo del producto y del gas de salida.

20 Un segundo ejemplo de una unidad de purificación de hidrógeno es una unidad de membrana de separación de hidrógeno (membrana de  $H_2$ ). En esta unidad la corriente de reformado presurizada se pasa en un lado de una membrana (tal como una aleación de paladio) y las moléculas de hidrógeno se transfieren selectivamente a través de la membrana creando una corriente de hidrógeno puro a baja presión (cercana a la ambiental) y una corriente de gas de salida presurizado consistente de los gases que no se transfieren a través de la membrana. Una diferencia crítica entre estos dos ejemplos de unidades de purificación de hidrógeno es que, en la unidad de PSA, el producto  $H_2$  se produce a alta presión mientras que en la unidad de membrana de  $H_2$ , el producto  $H_2$  está a una baja presión. Dependiendo de la unidad específica de almacenamiento de hidrógeno 4 que se usa, puede ser necesario comprimir la corriente de producto de hidrógeno desde una unidad de membrana de  $H_2$  para su almacenamiento.

30 La segunda característica del sistema 1 es que el sistema de generación de hidrógeno 1 incorpora una unidad de almacenamiento de hidrógeno 4 la que se ha dimensionado para al menos proporcionar suficiente hidrógeno para alimentar la sección de la cámara de combustión 15 durante el período transiente de arranque en el que los perfiles de temperatura apropiados aún se están estableciendo dentro de la sección catalizadora del reformador 13 y de manera que el combustible del proceso puede reformarse y usarse para conducir el proceso de combustión. Varios tipos de unidades de almacenamiento de hidrógeno se consideran relevantes para los sistemas compactos de generación de hidrógeno 1. El concepto innovador no se limita por estos conceptos y cualquier descripción se proporciona sólo para fines ilustrativos. Un tipo es el almacenamiento de hidruro metálico (MH) en el que partículas finas de una aleación metálica específica, tales como  $AB_5$  o sistemas de aleación Mm-Ni-Mn-Co, se contienen en un recipiente. El hidrógeno se disuelve y se absorbe dentro de la matriz de aleación metálica y alcanza una concentración de equilibrio basada en su temperatura y presión. Aunque relativamente pesado, una ventaja del almacenamiento de MH en unidades es su capacidad para almacenar grandes cantidades de hidrógeno en un volumen limitado y a presiones de sólo unos pocos hasta 10 Bar. Típicamente las unidades de almacenamiento de MH pueden lograr tasas de almacenamiento de 300 hasta 450 volúmenes de  $H_2$ /volumen de recipiente.

45 Una segunda opción es almacenar el hidrógeno a altas presiones (100 hasta 700 Bar) para reducir el volumen y la masa de la unidad de almacenamiento. Esto requiere típicamente la compresión del hidrógeno producto de la unidad de purificación de  $H_2$  3, lo que a su vez resulta en un alto consumo parásito de energía en comparación con la primera opción. Una tercera alternativa es usar un almacenamiento de volumen a baja presión el que puede resultar en excesivamente grandes volúmenes pero puede tener ventajas de costo en algunas aplicaciones.

55 La configuración del sistema innovador incluye sistemas de generación de hidrógeno 1 que incorporan un reformador de combustible 2, una unidad de purificación de hidrógeno 3, y una unidad de almacenamiento de hidrógeno 4. Un ejemplo incluye un sistema de generación de hidrógeno 1 que incorpora una unidad de almacenamiento de hidrógeno de MH 4 y unidades de PSA de purificación de hidrógeno 3. Esto proporciona ventajas en el tamaño del proceso y del sistema las que son importantes en los sistemas compactos de generación de hidrógeno para celdas de combustible y aplicaciones de estaciones de reabastecimiento de hidrógeno. La selección de la PSA para la unidad de purificación de hidrógeno 3 soporta operar la sección catalizadora del reformador a una presión (por debajo de 15 Bar(g)) y mejor en el rango de 5 a 10 Bar(g) y la entrega del hidrógeno producto a la unidad de almacenamiento de  $H_2$  4 a una presión cerca de la presión de operación de la sección catalizadora del reformador 13. La unidad de almacenamiento de MH 4 proporciona un almacenamiento compacto y efectivo sin necesitar la compresión del hidrógeno producto por encima de la presión de entrega de la unidad de purificación de  $H_2$  3.

65 Un ejemplo del sistema 1 proporciona una conexión 40 entre la unidad de almacenamiento de  $H_2$  4 y el ensamble reformador 2. Durante el arranque, el  $H_2$  almacenado fluye a través del reformador 2 antes de pasarse

## ES 2 393 118 T3

- 5 a la sección de la cámara de combustión 15 donde reacciona con oxígeno (típicamente del aire) para generar calor para calentar el reformador 2. En este modo de arranque, el hidrógeno primero fluye a través del vaporizador 12, el reformador 13, la unidad de purificación 3 y a través de la conexión 33 hacia la sección de la cámara de combustión 15 donde se mezcla con aire a través de la conexión 41 a fin de quemarse para producir calor en ambas la superficie de transferencia de calor del reformador 17 y la superficie de transferencia de calor 18 en la sección del vaporizador 12. Una vez que se alcanzan los parámetros normales de operación, la válvula 21 se cierra y la “ayuda” de hidrógeno ya no es necesaria.
- 10 Otro ejemplo puede proporcionar una conexión directa 40 entre la unidad de almacenamiento de H<sub>2</sub> 4 y el ensamble reformador 2 de manera que durante el arranque el H<sub>2</sub> almacenado fluye sólo a través de la sección catalizadora del reformador 13 antes de pasarse a la sección de la cámara de combustión 15 donde reacciona con oxígeno (típicamente del aire) para generar calor para calentar el reformador 2.
- 15 Otro ejemplo puede proporcionar únicamente una conexión directa 40 entre la unidad de almacenamiento de H<sub>2</sub> 4 y el ensamble reformador 2 de manera que durante el arranque el H<sub>2</sub> almacenado fluye a través de la sección del vaporizador 12 y la sección catalizadora del reformador 13 antes de pasarse a la sección de la cámara de combustión 15 donde reacciona con oxígeno (típicamente del aire) para generar calor para calentar el reformador 2.
- 20 Un ejemplo proporciona una conexión directa 40 entre la unidad de almacenamiento de H<sub>2</sub> 4 y el ensamble reformador 2 de manera que durante el arranque el H<sub>2</sub> almacenado fluye a través del reformador 2 antes de pasarse a la unidad de purificación de H<sub>2</sub> 3 y entonces pasar a la sección de la cámara de combustión 15 donde reacciona con oxígeno (típicamente del aire) para generar calor para calentar el reformador 2.
- 25 Cada uno de estos ejemplos proporciona una mayor concentración de hidrógeno dentro de la sección catalizadora del reformador 13 durante las etapas críticas de arranque cuando el flujo de combustible comienza y los perfiles de temperatura no están establecidos completamente. Aumentar la concentración de H<sub>2</sub> en las fases gaseosas únicamente mejora el equilibrio de las reacciones deseadas y disminuye el equilibrio de las reacciones no deseadas. El hidrógeno también evita las trayectorias de formación de carbono cuando el combustible alimentado contiene hidrocarburos no saturados y aromáticos, debido a que el hidrógeno puede reaccionar con los enlaces dobles carbono-carbono.
- 30 El flujo de hidrógeno a través del reformador 13 también sirve como un portador de energía térmica que ayuda a proporcionar transferencia y distribución de calor por convección a todas las partes de las secciones del vaporizador y catalizadora del reformador 12 y 13. La conductividad térmica del hidrógeno es mucho mayor que la del vapor u otros fluidos portadores gaseosos. El flujo de masa del hidrógeno a través de la sección de vaporización 12 también mantiene el transporte de vapor de agua en todas las partes de las secciones catalizadoras y ayuda a minimizar la condensación sobre las superficies antes de que los perfiles de temperatura se establezcan en todas las partes del reformador. El flujo de gas hidrógeno junto con vapor de agua mantiene un flujo apropiado de los fluidos a través de las secciones de gestión de agua. Finalmente, el flujo de hidrógeno a través de los catalizadores de reformado y de WGS mantendrá la activación o acondicionamiento del catalizador antes de la operación.
- 35 Un procedimiento innovador de arranque se define también en combinación con la configuración innovadora del sistema de la Figura 1. El procedimiento mostrado en las Figuras 2 y 3 comienza desde una condición de parada normal en la que el sistema de generación de hidrógeno se encuentra a temperatura y presión ambientales. La unidad de almacenamiento de hidrógeno 4 está llena desde una ejecución anterior. Las válvulas de aislamiento representativas 20, 21, y 22 están cerradas y no fluye ningún fluido de proceso. En general el procedimiento de arranque involucra las siguientes cuatro etapas:
- 45
- 50 Etapa 1: Apagado – El H<sub>2</sub> almacenado desde la unidad 4 y el aire 41 se usan para generar calor en la sección de la cámara de combustión 15 del reformador 2 y el calor se transfiere tanto hacia la sección catalizadora del reformador 13 como hacia la sección del vaporizador 12. El H<sub>2</sub> fluye a través de la sección de vaporización 12, la sección catalizadora del reformador 13, la unidad de purificación de H<sub>2</sub> 3 y a través de la conexión de gas de salida 33 hacia la sección de la cámara de combustión 15.
- 55 Etapa 2: Calentamiento - Una vez alcanzadas las temperaturas apropiadas en la sección de vaporización 12 y en la sección del reformador 13 los fluidos de proceso, el agua o el agua y el combustible, se inician para generar gas reformado, el que también se pasa a través de la unidad de purificación de H<sub>2</sub> 3 hacia la conexión de gas de salida 33 hacia la sección de la cámara de combustión 15.
- 60 Etapa 3: Presurización - Una vez que los perfiles de referencia de temperatura se establecen en la sección de vaporización 12 y en la sección catalizadora del reformador 13 y el agua y el combustible

## ES 2 393 118 T3

fluyen ambos hacia el reformador 2, la operación de la unidad de purificación de H<sub>2</sub> 3 se ajusta para establecer una contrapresión en la sección catalizadora del reformador 13 y en la sección del vaporizador 12, la que a su vez disminuye el flujo de hidrógeno desde la unidad de almacenamiento de H<sub>2</sub> 4 debido a una disminución de la presión diferencial.

5 Etapa 4: Establecer Operación Normal - Una vez que el flujo de H<sub>2</sub> desde la unidad de almacenamiento 4 se minimiza y se alcanza la pureza del producto H<sub>2</sub> mediante la unidad de purificación de H<sub>2</sub> 3 se permite que el gas producto de hidrógeno fluya y recargue la unidad de almacenamiento 4 y hacia las aplicaciones a través de la conexión 39.

10 Por lo tanto el procedimiento de arranque en un sistema de generación de hidrógeno que tiene una sección de vaporización y una sección catalizadora del reformador conectadas a una unidad de purificación de hidrógeno y a una unidad de almacenamiento de hidrógeno comprende los pasos de generar calor en la sección de vaporización y las secciones del reformador usando el hidrógeno almacenado desde la unidad de almacenamiento de hidrógeno, introducir agua y combustible a las secciones de vaporización y del reformador para generar gas reformado, establecer una contrapresión en la sección catalizadora del reformador y las secciones del vaporizador para disminuir el flujo de hidrógeno desde la unidad de almacenamiento, y recargar la unidad de almacenamiento con hidrógeno generado a partir del agua y el combustible introducidos.

20 La Figura 2 ilustra una modalidad del procedimiento innovador de arranque 100. Este procedimiento innovador 100 proporciona una descripción más detallada para las etapas identificadas anteriormente. Durante el procedimiento se siguen los pasos siguientes. Este procedimiento se explica con la modalidad preferida del sistema 1 que incluye una unidad de purificación de H<sub>2</sub> de tipo PSA 3 y una unidad de almacenamiento de hidruro metálico 4. Después de esta discusión, se explican las diferencias menores para las que se usan otras modalidades preferidas del sistema 2.

25 Paso operacional 101: Iniciar el flujo de H<sub>2</sub> desde la unidad de almacenamiento 4 abriendo la válvula 21 que se ubica entre la conexión de salida de almacenamiento de H<sub>2</sub> 38 y la conexión de arranque de hidrógeno 40 entre la unidad 4 y el reformador 2. La presión dentro del reformador 2 es baja y cercana a la presión ambiental, mientras que la presión de H<sub>2</sub> dentro de la unidad de almacenamiento 4 es mayor que la ambiental debido a que la misma está en equilibrio con la cantidad de hidrógeno almacenado dentro de la unidad 4 y su temperatura. La diferencia de presión mantiene el flujo del gas hidrógeno a través de la conexión 40 y hacia el reformador 2.

35 Paso operacional 102: El gas hidrógeno fluye a través del reformador 2 pasando a través de la sección catalizadora del reformador 13, alternativamente a través de la sección de vaporización 12 y la sección catalizadora del reformador 13. Esto proporciona un ambiente rico en hidrógeno para la sección catalizadora 13 durante el arranque. Mantener un ambiente rico en H<sub>2</sub> mientras que los perfiles de referencia de temperatura se establecen minimiza el potencial de formación de carbono una vez que el combustible se introduce dentro de la sección catalizadora 13 y la sección del vaporizador 12 y mejora la transferencia de calor.

40 Paso operacional 103: El gas hidrógeno fluye fuera del reformador 2, a través de la conexión 32 y hacia dentro de la unidad de purificación de H<sub>2</sub> 3.

45 Paso operacional 104: La unidad de purificación de H<sub>2</sub> 3 se opera tal como para promover que todo el flujo de gas salga de la unidad a través de la conexión de gas de salida 33. La operación incluye tiempos de ciclo relativamente rápidos para la unidad de purificación de H<sub>2</sub> y mantener cerrada la válvula 20.

50 Paso operacional 105: La corriente de gas de salida 33, el que es inicialmente H<sub>2</sub> procedente del almacenamiento, se mezcla con aire desde su fuente que fluye a través de la conexión 41 y se quema para generar calor en la sección de la cámara de combustión 15 del reformador 2. Esta combustión puede ser una combustión catalítica en las superficies o una combustión en fase gaseosa usando una fuente de ignición. La modalidad preferida usa combustión catalítica pero el concepto no se limita a la combustión catalítica.

55 Paso operacional 106: La tasa de flujo de aire a través de la conexión 41 se ajusta para controlar la temperatura de combustión total y los gradientes de temperatura dentro del reformador 2.

60 Paso operacional 107: El calor generado por la combustión se transfiere a través de la superficie intercambiadora de calor 17 para precalentar los catalizadores de reformador 13 y el gas hidrógeno que fluye a través del mismo. El escape de tibia a caliente desde la sección de la cámara de combustión 15 fluye a través de la conexión 34 y hacia dentro del intercambiador de calor 18 posicionado dentro de la sección del vaporizador 12. El calor se transfiere a través de las superficies 18 y eleva la temperatura de la sección del vaporizador 12 y del gas que fluye a través de la misma.

Paso operacional 108: Continúa el ciclo de calentamiento definido en el paso 7 y cuando la temperatura del

## ES 2 393 118 T3

vaporizador alcanza una temperatura mínima inicial "TA" se inicie el flujo de agua a través de la conexión 30. La temperatura mínima "TA" es típicamente entre 100C y 200C, de manera que el agua líquida se convierte en agua vaporizada o vapor, la que se mezcla con el gas H<sub>2</sub> que fluye desde la conexión 40 para crear una corriente de hidrógeno humidificada. La temperatura debería ser suficiente para asegurar que todo el agua se vaporiza y no tan alta para crear un choque térmico debido al rápido enfriamiento cuando el agua líquida golpea las superficies del intercambiador de calor 18.

Paso operacional 109: Continúa el ciclo de calentamiento. La tasa de flujo de agua a través de la conexión 30 se aumenta para ayudar a controlar y balancear la transferencia y distribución de calor en toda la sección catalizadora 13. La operación de la unidad de purificación de H<sub>2</sub> 3 se controla para minimizar la contrapresión sobre el gas que fluye a través de la conexión 32. Basado en las características estructurales del ensamble reformador 2 este ciclo de calentamiento puede ser tan corto como unos pocos minutos hasta tan largo como una hora o algo así. Los ciclos típicos de calentamiento dirigidos entre 10 y 45 minutos.

Paso operacional 110: Una vez que la temperatura de la sección catalizadora está por encima de "TBc" y la temperatura de la sección de vaporización por encima de "TBv" puede iniciarse el flujo de combustible a través de la conexión 30 en paralelo con el flujo de agua. La tasa de flujo de agua se aumenta como sea necesario para mantener una relación de vapor a carbono de 3.0 y por encima y típicamente durante los primeros pasos la relación de vapor a carbono debería mantenerse por encima de 5.0 o hasta que se alcancen los perfiles estables de temperatura. La temperatura mínima de vaporización depende del tipo de combustible y debería ser suficiente para asegurar que todo el combustible alimentado hacia el reformador 2 se vaporice completamente dentro de la sección de vaporización 12. Con combustibles de hidrocarburo líquidos, tales como queroseno o gasolina, esto puede ser entre 300 y 500C en dependencia de la característica de vaporización específica del combustible. Con combustibles gaseosos, tal como gas natural o dimetiléter, esta temperatura puede ser relativamente baja en el rango de 200 a 300C. Una consideración con los combustibles gaseosos es que las temperaturas de la superficie de combustión sean suficientemente altas para quemar de manera efectiva el combustible. La temperatura mínima de la sección catalizadora 13 es típicamente entre 600 y 850C y debería ser suficiente para lograr las reacciones reformadoras de combustible que convierten el combustible vaporizado en una corriente de reformado. Mantener el ambiente rico en H<sub>2</sub> debido al flujo de H<sub>2</sub> a través de la conexión 40, las tasas de vapor a carbono por encima de 5.0 y una temperatura suficiente dentro de ambas la sección de vaporización 12 y la sección catalizadora 13 son características críticas que evitan o minimizan la formación de carbono dentro del reformador 2 cuando se inicia el flujo de combustible. Estas características son modalidades preferidas de la configuración del sistema 1 y del procedimiento de arranque.

Paso operacional 111: Cuando el combustible comienza a fluir a través de la sección catalizadora 13 y reacciona con el vapor para formar una corriente de reformado, los perfiles de temperatura dentro del lecho del catalizador 13 se desplazarán debido a las reacciones endotérmicas del reformado. La corriente del reformado se mezclará con el hidrógeno de arranque que también fluye a través del reformador y esta mezcla fluirá fuera del reformador 2 a través de la conexión 32.

Paso operacional 112: La operación de la unidad de purificación de H<sub>2</sub> 3 se mantendrá hasta agotar todo el flujo de entrada a través de la conexión 33 y hacia la sección de la cámara de combustión 15. La temperatura de la cámara de combustión comenzará a elevarse debido al aumento del contenido de energía de la corriente de gas de salida. El flujo de aire a través de la conexión 41 hacia dentro de la sección de la cámara de combustión 15 se ajusta para mantener una temperatura apropiada de la cámara de combustión. El proceso se ajustará (las tasas de flujo de agua, de flujo de combustible, y de flujo de aire) para estabilizar las temperaturas del catalizador del reformador.

Paso operacional 113: La operación de la unidad de purificación de H<sub>2</sub> 3 se ajustará esto es típicamente para disminuir el tiempo de ciclo o la velocidad de rotación. El ajuste comenzará a establecer una contrapresión sobre la corriente de flujo de entrada a través de la conexión 32 lo que a su vez aumentará la presión dentro de la sección catalizadora 13 y la sección del vaporizador 12. Esta presión aumentada dentro del reformador 2 provocará que la cantidad de gas H<sub>2</sub> que fluye a través de la conexión 40 también disminuya debido a que ha disminuido la fuerza motriz de la presión. Con este flujo de H<sub>2</sub> disminuido el contenido de energía de la corriente de gas de salida también disminuye y la tasa de flujo de aire se ajusta para mantener las temperaturas de operación objetivo.

Paso operacional 114: Las tasas de flujo de combustible y agua se aumentan para aumentar el flujo de reformado y la velocidad del ciclo de la unidad de purificación de H<sub>2</sub> 3 se ajusta para continuar aumentando la contrapresión hasta el punto donde mínimo de gas hidrógeno fluye desde el almacenamiento. En este punto la válvula de aislamiento 21 se cierra para detener todo el flujo de hidrógeno a través de la conexión 40. El proceso en este punto se alimenta al 100% por el gas reformado.

Paso operacional 115: La operación de la unidad de purificación de H<sub>2</sub> 3 se ajusta para establecer ambas la pureza y la presión nominales del producto.

Paso operacional 116: Una vez que se alcanza la pureza del producto hidrógeno la válvula de aislamiento 20 puede abrirse para permitir que el producto fluya a través de las conexiones 36 y 37 desde la unidad de purificación 3 y hacia la unidad de almacenamiento de H<sub>2</sub> 4 en la que se almacena el hidrógeno para reemplazar el gas usado durante los pasos iniciales del proceso de arranque. Las tasas de flujo del agua de entrada y el combustible a través de la conexión 30 se incrementan para compensar la cantidad de hidrógeno entregada a través de la conexión de producto 36.

Paso operacional 117: En paralelo con la recarga de la unidad de almacenamiento de hidrógeno 4 la válvula de aislamiento 22 puede abrirse para permitir también que el producto hidrógeno fluya hacia la aplicación de H<sub>2</sub> a través de la conexión 39.

Paso operacional 118: Las tasas de alimentación de agua y combustible se ajustan y la operación de la unidad de purificación de H<sub>2</sub> 3 se ajusta para lograr un estado estable del perfil de operación y del perfil de temperatura del catalizador del reformador 13. En este punto el sistema 1 se considera que está en su modo de operación normal.

Este procedimiento de arranque 100 proporciona varias características innovadoras que resultan en beneficios para el sistema completo y minimiza el potencial de formación de carbono durante el arranque. Primero la conexión 40 y la válvula de aislamiento 21 proporcionan un medio para proporcionar gas hidrógeno hacia la cámara de combustión catalítica 15 lo que a su vez permite que la unidad reformadora 2 se arranque sin un encendido por chispa. La combustión catalítica de hidrógeno mantiene un ciclo de calentamiento controlado y gradual que ayuda a mantener gradientes de temperatura apropiados dentro del lecho catalizador 13. Los gradientes de temperatura apropiados son gradientes de temperatura de no más de 300 hasta 400C a través del lecho en cualquier instante y aquellos en los que la temperatura máxima es hacia el lado de salida del proceso del lecho catalizador 13. Cuando no hay hidrógeno disponible para el arranque se usa típicamente la fuente de combustible primaria y se requiere típicamente un encendedor por chispa. Si el combustible es un combustible líquido tal como gasolina, diesel, etc., la combustión directa del líquido frecuentemente puede resultar en la formación de carbono debido a problemas de mezclado y frecuentemente se necesita un quemador de arranque para proporcionar una llama directa de baja capacidad la que puede entonces usarse para encender una mezcla de combustible más grande necesaria para minimizar el tiempo de arranque. Por el contrario, los arranques alimentados con hidrógeno no requieren equipos o mecanismos adicionales y pueden ocurrir a una tasa limitada solo por el diseño mecánico del mecanismo del sistema reformador.

En segundo lugar, el uso de gas hidrógeno en el proceso 100 como medio de transporte térmico dentro del lecho catalizador 13 ayuda a proporcionar la distribución de calor y ayuda a mantener un perfil de temperatura más uniforme de manera que se minimiza el potencial de puntos calientes. El gas hidrógeno es un medio de transporte térmico debido a que el mismo fluye a través de las secciones catalizadora y de vaporización 12 y 13 del reformador 2 antes de dirigirse a la sección de la cámara de combustión. El hidrógeno tiene una conductividad y capacidad térmicas mucho mayores que el vapor puro que es el fluido convencional usado para esta función durante el arranque.

En tercer lugar, el uso de hidrógeno como un gas de purga a través de la sección catalizadora 13 y/o la sección catalizadora 13 y la sección del vaporizador 12 en el proceso 100 proporciona un medio de gas no condensable en el que el vapor de agua inicial generado en la sección del vaporizador 12 puede mezclarse minimizando el potencial de condensación dado que la temperatura en la sección catalizadora 13 se eleva durante el arranque. El gas no condensable mantiene la operación normal de las secciones de recuperación de agua (no mostradas) debido a que cuando el agua se condensa para evitar que el agua líquida entre en la unidad de purificación de H<sub>2</sub> 3 el gas hidrógeno no condensable aún fluye a través de la unidad de purificación de H<sub>2</sub> 3. Este flujo de gas ayuda a mantener los balances de presión y la operación cíclica normal.

Una cuarta ventaja de este procedimiento 100 es que la sección catalizadora 13 y/o la sección del vaporizador 12 y la sección catalizadora 13 se mantienen siempre con una presión parcial alta de hidrógeno, lo que ayuda a evitar la formación de carbono durante el arranque cuando los perfiles de temperatura de referencia no se han establecido completamente y se inicia el flujo de combustible. El hidrógeno ayuda a eliminar los enlaces dobles carbono-carbono localizados en hidrocarburos insaturados y compuestos aromáticos.

Una quinta ventaja de este procedimiento 100 es que la sección catalizadora 13 puede requerir activación o exposición al hidrógeno para acondicionar el catalizador antes de la operación. El procedimiento logra esto en paralelo sin un paso dedicado al acondicionamiento o a la activación.

Una modalidad alternativa del procedimiento de arranque 200 se identifica en la Figura 3. El procedimiento 200 es el mismo que en el procedimiento 100 desde el paso 101 hasta el paso 114. Específicamente:

Paso operacional 201: Iniciar el flujo de H<sub>2</sub> desde la unidad de almacenamiento 4 abriendo la válvula 21 que se ubica entre la conexión de salida de almacenamiento de H<sub>2</sub> 38 y la conexión de arranque de hidrógeno 40 entre

## ES 2 393 118 T3

la unidad 4 y el reformador 2. La presión dentro del reformador 2 es baja y cercana a la presión ambiental, mientras que la presión de H<sub>2</sub> dentro de la unidad de almacenamiento 4 es mayor que la ambiental debido a que la misma está en equilibrio con la cantidad de hidrógeno almacenado dentro de la unidad 4 y su temperatura. La diferencia de presión mantiene el flujo del gas hidrógeno a través de la conexión 40 y hacia el reformador 2.

5

Paso operacional 202: El gas hidrógeno fluye a través del reformador 2 pasando a través de la sección catalizadora del reformador 13, alternativamente a través de la sección de vaporización 12 y la sección catalizadora del reformador 13. Esto proporciona un ambiente rico en hidrógeno para la sección catalizadora 13 durante el arranque. Mantener un ambiente rico en H<sub>2</sub> mientras que los perfiles de referencia de temperatura se establecen minimiza el potencial de formación de carbono una vez que el combustible se introduce dentro de la sección catalizadora 13 y la sección del vaporizador 12.

10

Paso operacional 203: El gas hidrógeno fluye fuera del reformador 2, a través de la conexión 32 y hacia dentro de la unidad de purificación de H<sub>2</sub> 3.

15

Paso operacional 204: La unidad de purificación de H<sub>2</sub> 3 se opera tal como para promover que todo el flujo de gas salga de la unidad a través de la conexión de gas de salida 33. La operación incluye tiempos de ciclo relativamente rápidos para la unidad de purificación de H<sub>2</sub> y mantener cerrada la válvula 20.

20

Paso operacional 205: La corriente de gas de salida 33, el que es inicialmente H<sub>2</sub> procedente del almacenamiento, se mezcla con aire desde su fuente que fluye a través de la conexión 41 y se quema para generar calor en la sección de la cámara de combustión 15 del reformador 2. Esta combustión puede ser una combustión catalítica en las superficies o una combustión en fase gaseosa usando una fuente de ignición. La modalidad preferida usa combustión catalítica pero el concepto no se limita a la combustión catalítica.

25

Paso operacional 206: La tasa de flujo de aire a través de la conexión 41 se ajusta para controlar la temperatura de combustión total y los gradientes de temperatura dentro del reformador 2.

30

Paso operacional 207: El calor generado por la combustión se transfiere a través de la superficie intercambiadora de calor 17 para precalentar los catalizadores de reformador 13 y el gas hidrógeno que fluye a través del mismo. El escape de tibio a caliente desde la sección de la cámara de combustión 15 fluye a través de la conexión 34 y hacia dentro del intercambiador de calor 18 posicionado dentro de la sección del vaporizador 12. El calor se transfiere a través de las superficies 18 y eleva la temperatura de la sección del vaporizador 12 y del gas que fluye a través de la misma.

35

Paso operacional 208: Continúa el ciclo de calentamiento definido en el paso 7 y cuando la temperatura del vaporizador alcanza una temperatura mínima inicial "TA" se inicia el flujo de agua a través de la conexión 30. La temperatura mínima "TA" es típicamente entre 100C y 200C, de manera que el agua líquida se convierte en agua vaporizada o vapor, la que se mezcla con el gas H<sub>2</sub> que fluye desde la conexión 40 para crear una corriente de hidrógeno humidificada. La temperatura debería ser suficiente para asegurar que todo el agua se vaporiza y no tan alta para crear un choque térmico debido al rápido enfriamiento cuando el agua líquida golpea las superficies del intercambiador de calor 18.

40

Paso operacional 209: Continúa el ciclo de calentamiento. La tasa de flujo de agua a través de la conexión 30 se aumenta para ayudar a controlar y balancear la transferencia y distribución de calor en toda la sección catalizadora 13. La operación de la unidad de purificación de H<sub>2</sub> 3 se controla para minimizar la contrapresión sobre el gas que fluye a través de la conexión 32. Basado en las características estructurales del ensamble reformador 2 este ciclo de calentamiento puede ser tan corto como unos pocos minutos hasta tan largo como una hora o algo así. Los ciclos típicos de calentamiento dirigidos entre 10 y 45 minutos.

45

50

Paso operacional 210: Una vez que la temperatura de la sección catalizadora está por encima de "TBc" y la temperatura de la sección de vaporización por encima de "TBv" puede iniciarse el flujo de combustible a través de la conexión 30 en paralelo con el flujo de agua. La tasa de flujo de agua se aumenta como sea necesario para mantener una tasa de vapor a carbono de 3.0 y por encima y típicamente durante los primeros pasos la tasa de vapor a carbono debería mantenerse por encima de 5.0 o hasta que se alcancen los perfiles estables de temperatura. La temperatura mínima de vaporización depende del tipo de combustible y debería ser suficiente para asegurar que todo el combustible alimentado hacia el reformador 2 se vaporice completamente dentro de la sección de vaporización 12. Con combustibles de hidrocarburo líquidos, tales como queroseno o gasolina, esto puede ser entre 300 y 500C en dependencia de la característica de vaporización específica del combustible. Con combustibles gaseosos, tal como gas natural o dimetiléter, esta temperatura puede ser relativamente baja en el rango de 200 a 300C. Una consideración con los combustibles gaseosos es que las temperaturas de la superficie de combustión sean suficientemente altas para quemar de manera efectiva el combustible. La temperatura mínima de la sección catalizadora 13 es típicamente entre 600 y 850C y debería ser suficiente para lograr las reacciones reformadoras de combustible que convierten el combustible vaporizado en una corriente de reformado. Mantener el ambiente rico en H<sub>2</sub> debido al flujo de H<sub>2</sub> a través de la conexión 40, las relaciones de vapor a carbono por encima de 5.0 y una temperatura suficiente dentro de ambas la sección de vaporización 12

55

60

65

## ES 2 393 118 T3

y la sección catalizadora 13 son características críticas que evitan o minimizan la formación de carbono dentro del reformador 2 cuando se inicia el flujo de combustible. Estas características son modalidades preferidas de la configuración del sistema 1 y del procedimiento de arranque.

5 Paso operacional 211: Cuando el combustible comienza a fluir a través de la sección catalizadora 13 y reacciona con el vapor para formar una corriente de reformado, los perfiles de temperatura dentro del lecho del catalizador 13 se desplazarán debido a las reacciones endotérmicas del reformado. La corriente del reformado se mezclará con el hidrógeno de arranque que también fluye a través del reformador y esta mezcla fluirá hacia fuera del reformador 2 a través de la conexión 32.

10 Paso operacional 212: La operación de la unidad de purificación de H<sub>2</sub> 3 se mantendrá hasta agotar todo el flujo de entrada a través de la conexión 33 y hacia la sección de la cámara de combustión 15. La temperatura de la cámara de combustión comenzará a elevarse debido al aumento del contenido de energía de la corriente de gas de salida. El flujo de aire a través de la conexión 41 hacia la sección de la cámara de combustión 15 se incrementará para mantener la temperatura de la cámara de combustión. El proceso se ajustará (las tasas de flujo de agua, de flujo de combustible, y de flujo de aire) para estabilizar las temperaturas del catalizador del reformador.

20 Paso operacional 213: La operación de la unidad de purificación de H<sub>2</sub> 3 se ajustará esto es típicamente para disminuir el tiempo de ciclo o la velocidad de rotación. El ajuste comenzará a establecer una contrapresión sobre la corriente de flujo de entrada a través de la conexión 32 lo que a su vez aumentará la presión dentro de la sección catalizadora 13 y la sección del vaporizador 12. Esta presión aumentada dentro del reformador 2 provocará que la cantidad de gas H<sub>2</sub> que fluye a través de la conexión 40 también disminuya debido a que ha disminuido la fuerza motriz de la presión. Con este flujo de H<sub>2</sub> disminuido el contenido de energía de la corriente de gas de salida también disminuye y la tasa de flujo de aire se ajusta para mantener las temperaturas de operación objetivo.

30 Paso operacional 214: Las tasas de flujo de combustible y agua se aumentan para aumentar el flujo de reformado y la velocidad del ciclo de la unidad de purificación de H<sub>2</sub> 3 se ajusta para continuar aumentando la contrapresión hasta el punto donde mínimo de gas hidrógeno fluye desde el almacenamiento. En este punto la válvula de aislamiento 21 se cierra para detener todo el flujo de hidrógeno a través de la conexión 40. El proceso en este punto se alimenta al 100% por el gas reformado. Sin embargo, en el paso operacional 214 en el procedimiento 200 la operación de la unidad de purificación de H<sub>2</sub> 3 se ajusta de manera que la contrapresión establecida corriente arriba sobre la sección catalizadora 13 y la sección del vaporizador 12 es ligeramente más baja que la presión de H<sub>2</sub> en la unidad de almacenamiento 4.

40 Paso operacional 215a: En el paso 215a la válvula de aislamiento 20 se abre lo que permite que el hidrógeno puro de la unidad de almacenamiento 4 fluya de retorno hacia el lado del gas hidrógeno puro de la unidad de purificación 3. Este flujo de hidrógeno empuja hacia atrás cualquier producto de gas no puro en la unidad de purificación de H<sub>2</sub> y hacia el lado del gas de salida o conexión 33. En el paso operacional 215b la operación de la unidad de purificación de H<sub>2</sub> 3 se ajusta nuevamente para lograr la pureza del producto desde la unidad 3.

45 Paso operacional 216: Una vez que se logra la pureza del producto hidrógeno la unidad de purificación de H<sub>2</sub> 3 se ajusta para aumentar la presión en la línea 36 y como la válvula de aislamiento 20 está abierta el flujo de producto desde la unidad de purificación de H<sub>2</sub> 3 puede fluir a través de las conexiones 36 y 37 y hacia la unidad de almacenamiento de H<sub>2</sub> 4 en la que se almacena el hidrógeno para reemplazar el gas usado durante los pasos iniciales del proceso de arranque. Las tasas de flujo de entrada de agua y combustible a través de la conexión 30 se aumentan para compensar la cantidad de hidrógeno entregada a través de la conexión del producto 36 y se ajustan para aumentar la contrapresión sobre la conexión del lado de alimentación 32 hasta una presión mayor que la presión del gas hidrógeno en la unidad de almacenamiento 4 y hasta el punto donde el gas hidrógeno puro 36 comienza a fluir desde la unidad de purificación de H<sub>2</sub> 3 hacia la unidad de almacenamiento de H<sub>2</sub> 4.

55 Paso operacional 217: En paralelo con la recarga de la unidad de almacenamiento de hidrógeno 4 la válvula de aislamiento 22 puede abrirse para permitir también que el producto hidrógeno fluya hacia la aplicación de H<sub>2</sub> a través de la conexión 39.

60 Paso operacional 218: Las tasas de alimentación de agua y combustible se ajustan y la operación de la unidad de purificación de H<sub>2</sub> 3 se ajusta para lograr un estado estable del perfil de operación y del perfil de temperatura del catalizador del reformador 13. En este punto el sistema 1 se considera que está en su modo de operación normal.

65 La ventaja adicionada de esta modalidad 200 es que la pureza del producto hidrógeno en la unidad de purificación de H<sub>2</sub> 3 se logra más rápido debido a que se usa hidrógeno puro desde la unidad de almacenamiento 4 para purgar de retorno el lado del producto de la unidad de purificación de H<sub>2</sub> 3.

5 Aunque el método se ha descrito en términos de lo que actualmente se considera que son las modalidades más prácticas y preferidas, debe entenderse que la descripción no debe limitarse a las modalidades descritas. Se pretende cubrir varias modificaciones y disposiciones similares incluidas dentro del alcance de las reivindicaciones, al alcance de las que debería concederse la interpretación más amplia a fin de abarcar todas esas modificaciones y estructuras similares. La presente descripción incluye cualquiera y todas las modalidades de las siguientes reivindicaciones.

**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso de arranque para un sistema de generación de hidrógeno que comprende:

5 un ensamble reformador que tiene una entrada de proceso para recibir un combustible y producir un gas reformado en el mismo, en donde el ensamble reformador comprende una sección de vaporización que recibe y asegura que el combustible junto con agua se vaporiza completamente y que pasa el vapor hacia una sección catalizadora del reformador calentada por una sección de cámara de combustión alimentada por el gas de salida desde una unidad de purificación de H<sub>2</sub> junto con una fuente de aire de combustión;

10 una unidad de purificación de H<sub>2</sub> que recibe el gas reformado desde el ensamble reformador y que separa el H<sub>2</sub> puro del gas reformado, dicha unidad de purificación de H<sub>2</sub> que tiene una salida de H<sub>2</sub> puro y una salida de gas de salida; y

15 una unidad de almacenamiento de H<sub>2</sub> conectada a la salida de H<sub>2</sub> puro de la unidad de purificación de H<sub>2</sub> para recibir el H<sub>2</sub> puro, en donde dicha unidad de almacenamiento de H<sub>2</sub> tiene una salida conectable selectivamente a la entrada de proceso del ensamble reformador,

en donde el proceso de arranque comprende operaciones de:

20 generar calor en la sección de la cámara de combustión del ensamble reformador pasando H<sub>2</sub> desde la unidad de almacenamiento de H<sub>2</sub> a través de la sección catalizadora del reformador, la unidad de purificación de H<sub>2</sub> y a través de la conexión de gas de salida hacia la sección de la cámara de combustión.

2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende además:

introducir agua y combustible a través de la sección de vaporización y la sección catalizadora del reformador para generar gas reformado después que las secciones de vaporización y la catalizadora se han calentado mediante la combustión de hidrógeno en la sección de la cámara de combustión; y

25 pasar el gas reformado a través de la unidad de purificación de H<sub>2</sub> hacia la conexión de gas de salida hacia la sección de la cámara de combustión.

3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2 que comprende además establecer una contrapresión sobre la sección catalizadora del reformador y la sección del vaporizador para disminuir el flujo de hidrógeno procedente de la unidad de almacenamiento de H<sub>2</sub>.

30 4. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 3 que comprende además recargar H<sub>2</sub> hacia la unidad de almacenamiento de H<sub>2</sub> después que se ha establecido una contrapresión adecuada y suministrar H<sub>2</sub> puro hacia las conexiones de aplicación corriente abajo de la unidad de almacenamiento.

35 5. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 4 que comprende además terminar el H<sub>2</sub> suministrado a la sección de vaporización cuando se establece una contrapresión adecuada y mantener la combustión en la sección de la cámara de combustión con el gas de salida desde la unidad de purificación de H<sub>2</sub>.

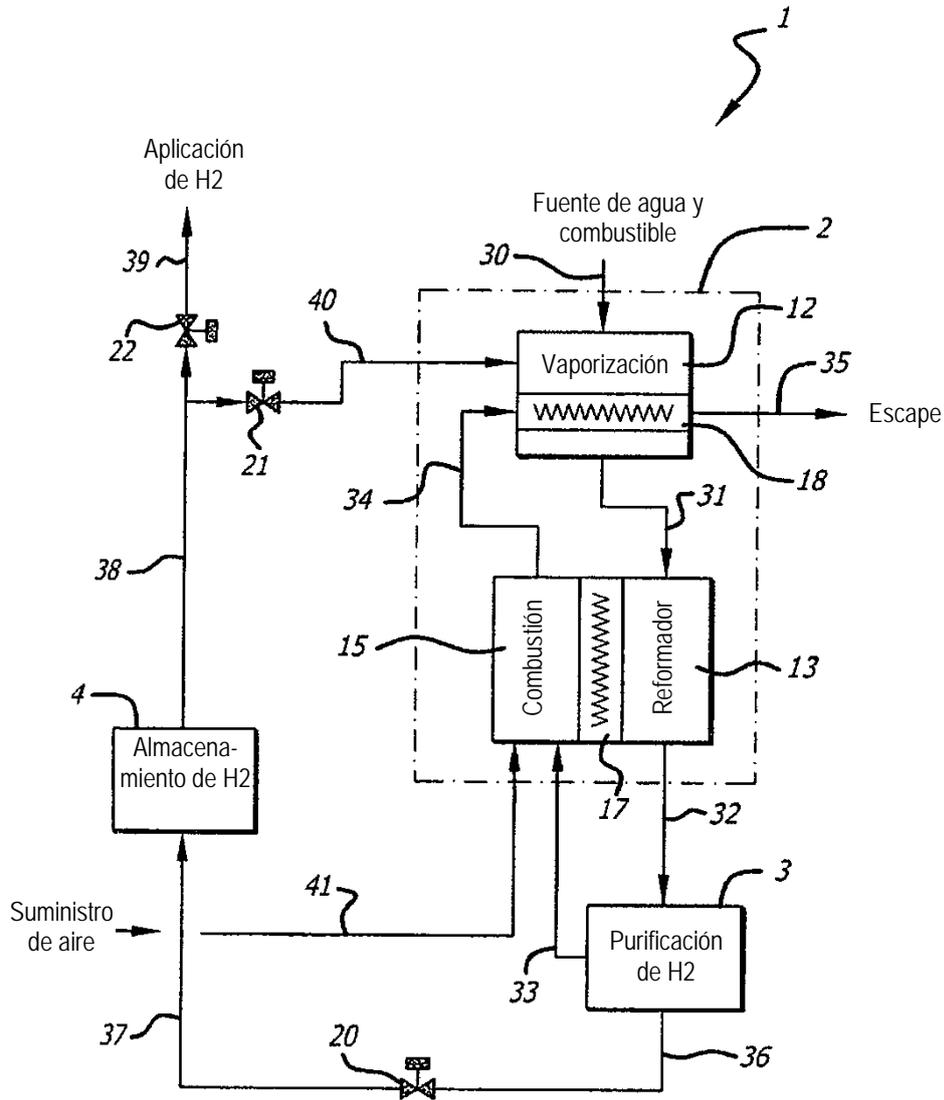


FIG. 1

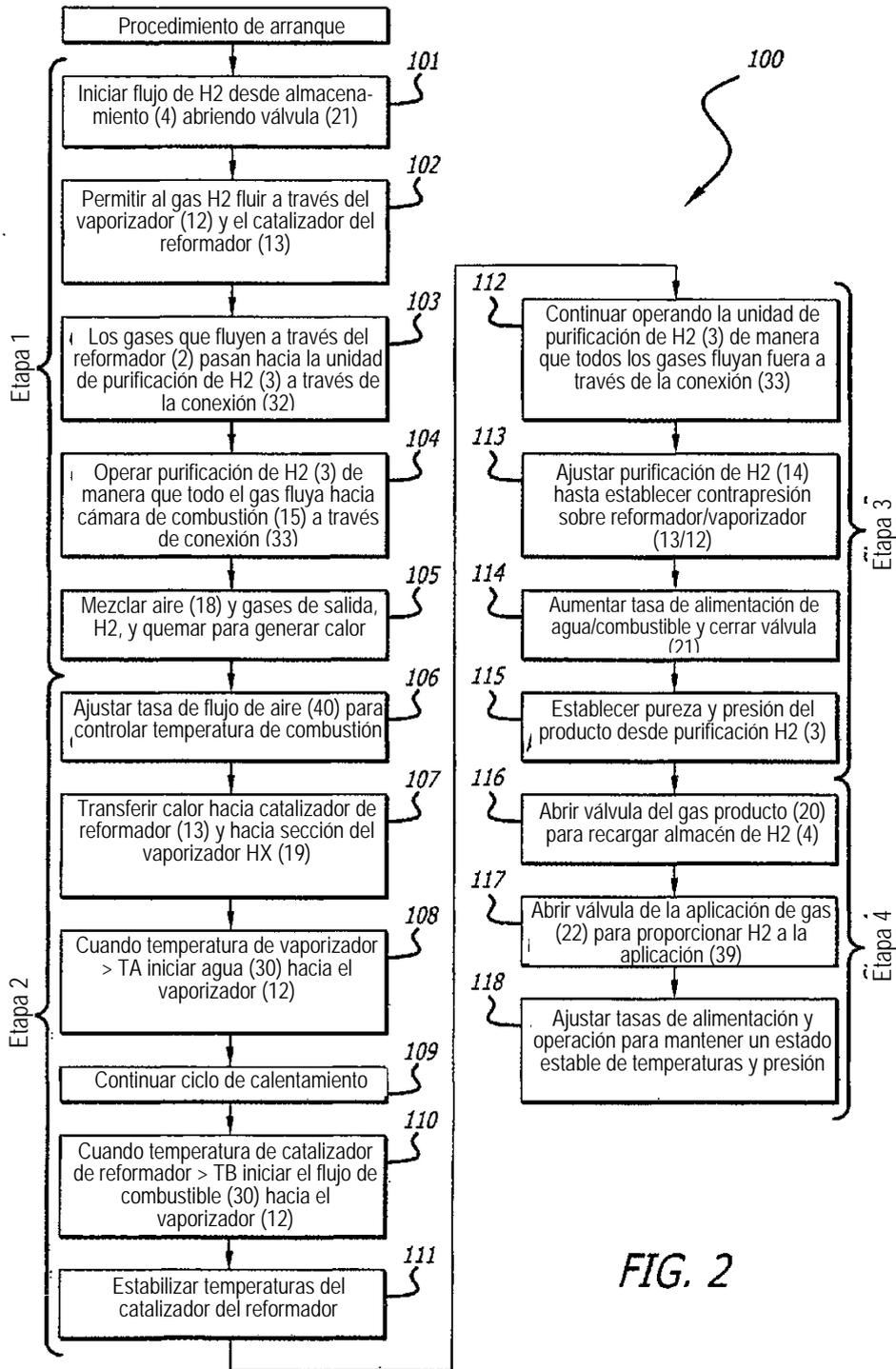


FIG. 2

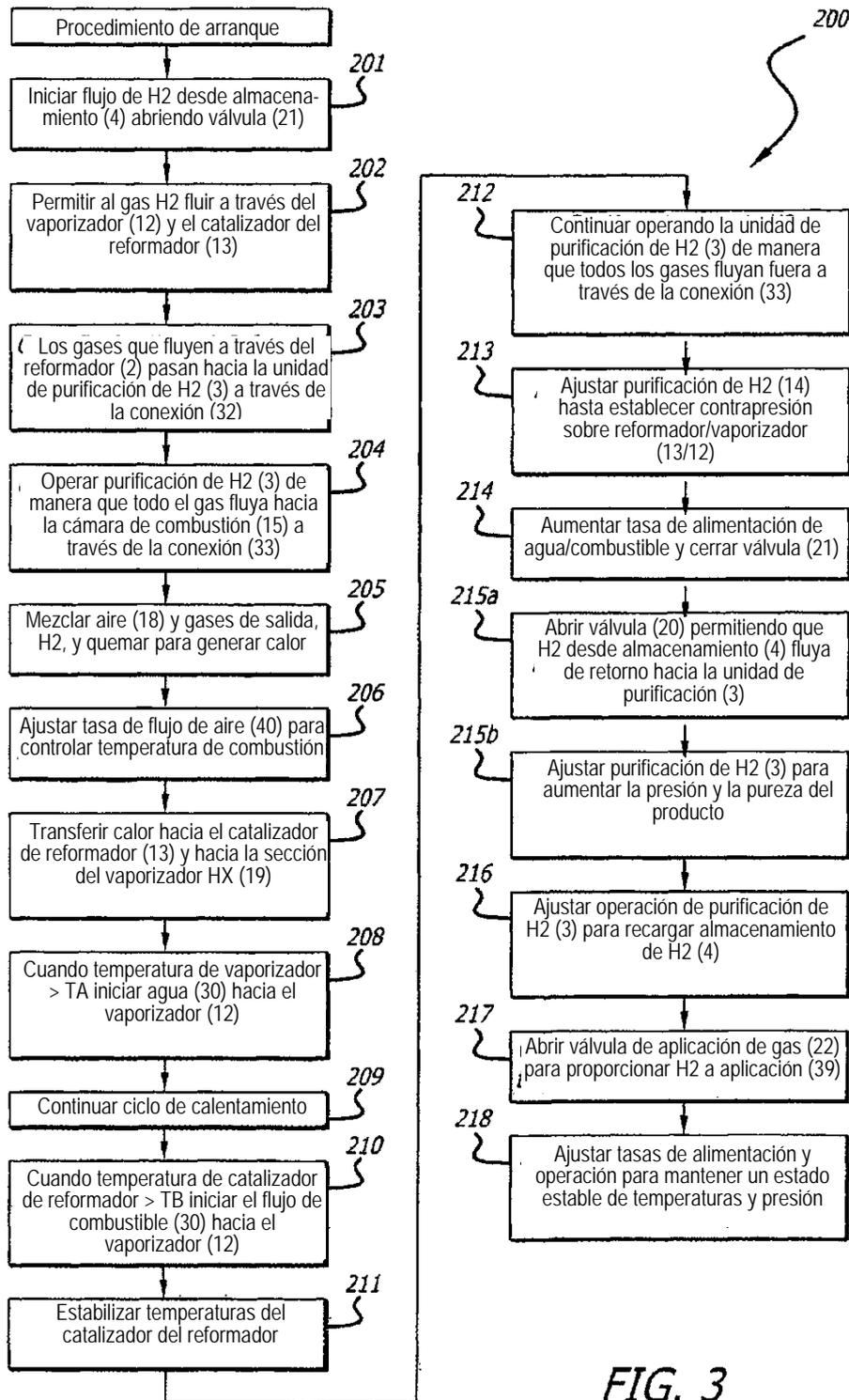


FIG. 3