



#### OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

**ESPAÑA** 



11 Número de publicación: 2 450 591

(51) Int. CI.:

C07C 27/00 (2006.01) C01B 31/18 (2006.01) C01B 3/24 (2006.01) B01J 23/89 (2006.01) C01B 3/38 (2006.01) C01B 3/40 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

**T3** 

- (96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 23.12.2005 E 05855731 (5) (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 11.12.2013 EP 1828085
- (54) Título: Reformado termoneutro de hidrocarburos líquidos basados en el petróleo
- (30) Prioridad:

23.12.2004 US 638533 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 25.03.2014

(73) Titular/es:

**SAUDI ARABIAN OIL COMPANY (50.0%)** R-3296, Administration Building Dhahran 31311, SA y KING FAHD UNIVERSITY OF PETROLEUM AND **MINERALS (50.0%)** 

(72) Inventor/es:

INUI, TOMOYUKI; **DABBOUSI, BASHIR O.;** SHAKEEL, AHMED; AL-MUHAISH, FAHAD IBRAHIM y SIDDIQUI, MOHAMMED ABDUL

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

## **DESCRIPCIÓN**

Reformado termoneutro de hidrocarburos líquidos basados en el petróleo

#### 5 CAMPO DE LA INVENCIÓN

10

15

20

25

30

35

40

45

50

La presente invención se refiere a un procedimiento termoneutro para el reformado de combustibles hidrocarburos líquidos basados en el petróleo y, más concretamente, a la utilización de un único catalizador con funcionalidad dual en dicho procedimiento, que consigue tanto la combustión como el reformado con vapor y/o CO<sub>2</sub>.

#### ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

Las celdas de combustible basado en hidrógeno para aplicaciones de automoción y estacionarias están ganando popularidad por diversos motivos, incluyendo sus mayores eficiencias y menores emisiones. Sin embargo, la utilización de hidrógeno puro como combustible en aplicaciones de automoción y domésticas presenta muchas limitaciones. La infraestructura para proveer hidrógeno en la actualidad resulta inadecuada; el repostaje con hidrógeno gaseoso puede resultar lento y el almacenamiento seguro del hidrógeno es problemático. Por lo tanto, la utilización de un reformador a bordo para producir un flujo rico en hidrógeno a partir de combustibles como gasolina y metanol está ganando en popularidad. Las alternativas a la producción de hidrógeno van desde la generación futurista de hidrógeno basada en energía solar hasta el reformado más pragmático de hidrocarburos. La utilización de combustibles hidrocarburos líquidos y/o gaseosos para generar hidrógeno se está proponiendo como solución inmediata para la producción de energía ambientalmente respetuosa. Aparte de la más favorable economía y relativa simplicidad del reformado, esta option resulta más práctica ya que puede utilizarse la red de distribución existente.

La conversión de los combustibles hidrocarburo en hidrógeno puede llevarse a cabo mediante varios procedimientos, incluyendo el reformado de vapor de hidrocarburo (HSR), la oxidación parcial (POX) y el reformado autotérmico (ATR). El reformado de vapor de hidrocarburo implica la reacción de vapor con el combustible en presencia de un catalizador para producir hidrógeno y CO, según las ecuaciones (1) y (2) para el metano, CH<sub>4</sub> e isooctano, C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> (2,2,4-trimetilpentano, que se utiliza como sustituto de la gasolina). Debido a que el reformado con vapor es endotérmico, debe quemarse parte del combustible en un horno externo y transferirse el calor al reformador a través de intercambiadores de calor.

CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O 
$$\leftrightarrow$$
 CO + 3H<sub>2</sub>,  $\Delta$ H°<sub>298</sub> = +206,2 kJ/mol (1)  
C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> + 8H<sub>2</sub>O  $\leftrightarrow$  8CO + 17H<sub>2</sub>,  $\Delta$ H°<sub>298</sub> = +1273,2 kJ/mol (2)

La oxidación parcial implica la reacción de oxígeno con el combustible para producir hidrógeno y CO, tal como se ilustra en las ecuaciones (3) y (4), en el caso de que la proporción de oxígeno a combustible sea inferior a la requerida para la combustión total, es decir, la conversió completa en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.

```
\begin{array}{l} CH_4 + \frac{1}{2} O_2 \leftrightarrow CO + 2H_2, \ \Delta H^{\circ}_{298} \text{= -35,7 kJ/mol (3)} \\ C_8H_{18} + 4 \ O_2 \leftrightarrow 8CO + 9H_2, \ \Delta H^{\circ}_{298} \text{= -158,1 kJ/mol (4)} \end{array}
```

La oxidación parcial puede llevarse a cabo con un catalizador (oxidación parcial catalítica) o sin un catalizador (oxidación parcial no catalítica). Las velocidades de reacción son mucho más altas para la oxidación parcial que para el reformado con vapor, pero el rendimiento de hidrógeno por cada carbono en el combustible es más bajo. La oxidación parcial no catalítica requiere temperaturas de reacción superiores a 1.000°C para conseguir velocidades de reacción rápidas. Aunque la reacción es exotérmica, parte del combustible debe combustionarse debido a que la cantidad de calor generado por la reacción no es suficiente para precalentar el flujo de alimentación para conseguir velocidades óptimas. Recientemente ha surgido interés en la oxidación parcial catalítica porque opera a temperaturas más bajas que la ruta no catalítica. Las temperaturas operativas más bajas proporcionan un mejor control de la reacción, minimizando de esta manera la formación de coque y permitiendo una elección más amplia de los materiales de construcción del reactor.

El reformado autotérmico implica la reacción de oxígeno, vapor y combustible para producir hidrógeno y CO<sub>2</sub>, y puede considerarse una combinación de oxidación parcial y reformado con vapor, según las ecuaciones (5) y (6). Esencialmente este procedimiento puede considerarse una combinación de POX y HSR.

```
CH_4 + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \leftrightarrow CO_2 + 3H_2, \Delta H^{\circ}_{298} = -18,4 \text{ kJ/mol (5)} C_8H_{18} + 4O_2 + 8H_2O \leftrightarrow 8CO + 17H_2, \Delta H^{\circ}_{298} = -236,7 \text{ kJ/mol (6)}
```

La elección del procedimiento de reacción que debe utilizarse para el reformado a bordo depende de muchos factores, incluyendo las características operativas de la aplicación (por ejemplo la demanda energética variable,

# ES 2 450 591 T3

rápido arranque y frecuentes paradas no planificadas) y el tipo de batería de celdas de combustible. La HSR está limitada por la transferencia de calor y por lo tanto no responde con rapidez a los cambios en la demanda de energía (es decir, el "seguimiento de carga") Al reducirse rápidamente la demanda de energía, el catalizador puede sobrecalentarse, provocando la sinterización, que a su vez resulta en una pérdida de actividad. La ATR puede superar las limitaciones del seguimiento de carga de la HSR debido a que el calor requerido para la reacción endotérmica se genera dentro del lecho catalítico, una propiedad que permite una respuesta más rápida a las variables demandas de energía y un arranque más rápido.

El documento JP nº 2002 220202A se refiere a la utilización de catalizadores de (NiCeO<sub>2</sub>)-Pt modificados con Rh en un procedimiento de reformado para producir gas hidrógeno a partir de combustibles hidrocarburos líquidos.

#### DESCRIPCIÓN RESUMIDA DE LA INVENCIÓN

La invención se define mediante las reivindicaciones adjuntas.

15

20

10

5

Se ha encontrado un nuevo procedimiento de alta velocidad espacial horaria de gas denominado reformado termoneutro (RTN), para la producción de gas de síntesis rico en hidrógeno (sintegas) y se ha aplicado al reformado de combustibles hidrocarburos líquidos basados en el petróleo, incluyendo isooctano y nafta. El procedimiento presenta la ventaja de la ausencia detectable de desactivación del catalizador por la formación de coque o la sulfuración por la acción de diferentes funciones catalíticas de efectos de "spillover" tanto del hidrógeno como del oxígeno.

El procedimiento de la invención combina funcionalidades catalíticas de tanto combustión como reformado con vapor y/o CO<sub>2</sub>, y utiliza un catalizador de cuatro componentes con múltiples funcionalidades. El catalizador ha sido aplicado previamente al reformado del gas natural y del gas licuado del petróleo (GLP) y ahora se ha extendido al reformado de los combustibles hidrocarburos líquidos basados en el petróleo. El procedimiento convierte una mezcla de gases de reacción, por ejemplo que consiste de 2,7% molar de isooctano, 51,7% molar de aire y 46,6% molar de vapor, produciendo una mezcla que contiene 34,5% molar de H<sub>2</sub>, 7,4% molar de CO, 9,3% molar de CO<sub>2</sub>, 0,3% molar de CH<sub>4</sub>, 25,5% molar de N<sub>2</sub> y 23,0% molar de vapor. Se produjo gas seco que contenía 54,4% molar de H<sub>2</sub> y CO a una conversión superior al 96,5% con un caudal de 80 l/h. El sintegas producido en este procedimiento podía utilizarse para producir aproximadamente 80 vatios (W) de energía eléctrica a partir de una celda de combustible operando con una eficiencia de 40%.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

35

La fig. 1 es una comparación esquemática de tipos convencionales de procedimiento de reformado frente al procedimiento de reformado de la presente invención.

La fig. 2 es una representación esquemática detallada del procedimiento termoneutro de la presente invención.

40

## DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

La presente invención comprende la aplicación de un nuevo procedimiento de reformado termoneutro (RTN) de velocidad espacial horaria de gas elevada (VEHG=25.000 a 40.000 h<sup>-1</sup>) a la producción de sintegas a partir de combustibles hidrocarburos líquidos basados en el petróleo. La presente invención resuelve la hasta ahora difícil tarea de reformar hidrocarburos líquidos sin formación de coque.

En referencia a la fig. 1 pueden apreciarse con facilidad las ventajas que se obtienen con el procedimiento de reformado termoneutro de la presente invención frente al procedimiento convencional de reformado.

50

En el reformado autotérmico, incluso en las versiones más avanzadas, se utilizan en serie dos tipos de lechos catalíticos: el catalizador de combustión y el catalizador de reformado con vapor. Sin embargo, la resistencia térmica del soporte catalítico y de los ingredientes catalizadores limita la combustión catalítica a una temperatura máxima del lecho catalítico de entre 1.000 y 1.100 °C, una situación que no es esencialmente diferente de una combustión homogénea a priori.

55 h

En contraste, el reformado termoneutro se lleva a cabo sobre la misma superficie catalítica sobre la que se configuran en buen equilibrio la función de combustión y la función de reformado con vapor. Por lo tanto se utiliza directamente el calor de combustión instantáneamente para el calor de reformado con pérdidas mínimas de calor.

60

El procedimiento utiliza un catalizador compuesto de cuatro componentes: proporciones atómicas de Ni-Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pt-Rh (Ni:Ce:Pt:Rh=100:20:3:1) que presenta una función de reformado pero que también facilita la combustión catalítica. La gran exoterma producida en la combustión catalítica eleva la temperatura del catalizador hasta una temperatura

## ES 2 450 591 T3

en el intervalo de entre aproximadamente  $800^{\circ}$ C y aproximadamente  $900^{\circ}$ C. El reformado con vapor y/o el reformado con  $CO_2$  se incrementa instantáneamente, suprimiendo la elevación excesiva de la temperatura del catalizador. De esta manera, este procedimiento termoneutro incrementa la velocidad de la reacción y la estabilidad del catalizador.

5

El procedimiento de RTN es muy rápido, de más de aproximadamente 25.000 h<sup>-1</sup>, y no produce cantidades detectables de coque al procesar hidrocarburos líquidos que contienen menos de 200 ppm de azufre y que consisten de menos de 1% de aromáticos.

Resulta preferente que la temperatura para el arranque en la entrada del procesador de combustible o reactor sea de entre aproximadamente 380°C y aproximadamente 450°C, que es aproximadamente 500°C inferior a la del reformado con vapor convencional. Resulta más preferente que la temperatura a la entrada sea de entre aproximadamente 410°C y aproximadamente 420°C.

- Durante el funcionamiento en estado continuo, no resulta necesario suministrar calor adicional para mantener el sitsema de reacción debido a que el calor requerido para el reformado con vapor es suministrado in situ por la reacción de combustión catalítica.
- El catalizador presenta funcionalidades de tanto combustión catalítica como de reformado con vapor y/o CO<sub>2</sub> sobre la misma superficie catalítica.

Mediante las diferentes funciones de "spillover" de tanto oxígeno como hidrógeno, los precursores de formación del coque y del envenenamiento con azufre resultan oxidados y/o hidrogenados instantáneamente y se evita la desactivación catalítica.

25

30

35

40

45

50

55

60

Mediante el suministro de la proporción correcta de una mezcla de combustible, aire y vapor en un intervalo de temperaturas de entre aproximadamente 410°C y aproximadamente 420°C, se incrementa la temperatura del lecho catalítico en un periodo muy corto (en 20 segundos o menos) hasta una temperatura de reacción comprendida en el intervalo de entre aproximadamente 800°C y aproximadamente 900°C en el estado estacionario. A esta temperatura transcurre la reacción de reformado con vapor sin necesidad de calentamiento externo.

En la figura 2 se muestra una representación esquemática del procedimiento de la presente invención. Mediante el presente procedimiento, utilizando el catalizador de combustión/reformado, se obtienen incrementos significados de rendimiento de sintegas al utilizar flujos de alimentación líquidos, en comparación con procedimientos de la técnica anterior, sin los efectos perjudiciales de la formación de coque.

La exoterma causada por la combustión catalítica del combustible es neutralizada y compensada automáticamente por la endoterma causada por el reformado con vapor de los hidrocarburos. Ello evita el incremento excesivo de la temperatura del catalizador y, por lo tanto, la sinterización de los metales del catalizador y la transformación del soporte catalítico a un estado no poroso. Estas funciones incrementan la estabilidad del catalizador.

La transferencia de calor entre la exoterma y la endoterma se produce directamente en el lecho catalítico. Como resultado, el volumen requerido del reactor catalítico para el reformado de hidrocarburos líquidos según el método de la invención es inferior a 1/20 del tamaño de un reactor convencional de reformado con vapor e inferior a 1/10 del tamaño de un reformador autotérmico. Además, el gran horno necesario para calentar el reactor en el reformado convencional de hidrocarburos con vapor no resulta necesario en el procedimiento de la presente invención.

En la práctica del procedimiento de la presente invención más de 96,5% de la materia prima es convertida en sintegas ( $H_2/CO/CO_2/CH_4$ ), en comparación con una conversión de sólo 85% de los flujos de alimentación líquidos al utilizar los procedimientos de la técnica anterior.

La presente invención puede utilizarse con una amplia diversidad de combustibles hidrocarburos líquidos, tal como se indica en la reivindicación 1, es decir isooctano, nafta ligera, nafta pesada, queroseno y gasóleo. Puede aplicarse en un amplio abanico de aplicaciones, incluyendo la producción de gas de síntesis (monóxido de carbono + hidrógeno), la conversión hidrocarburo a líquido (HAL) mediante la reacción de Fischer-Tropsch, la producción de metanol, la alimentación de hidrógeno para el hidroprocesamiento, la producción de hidrógeno de alta pureza para diversas aplicaciones, los productos químicos especiales y el reformado de combustibles hidrocarburos líquidos para aplicaciones de celdas de combustible con capacidades comprendidas entre 100 W y varios MW utilizando celdas de combustible de baja temperatura (por ejemplo la celda de combustible de membrana de intercambio protónico (CCMIP)) y las celdas Fitel de alta temperatura (por ejemplo las celdas de combustible de óxido sólido (CCOS) y las celdas de combustible de carbonatos fundidos (CCCF)).

Estos sistemas pueden aplicarse a productos comerciales de pequeño tamaño, a sistemas de cogeneración de uso doméstico y a vehículos de celda de combustible. También pueden utilizarse para producir reformado rico en hidrógeno para el enriquecimiento en hidrógeno en motores de combustión interna, para reducir las emisiones de arranque en frío y extender la gama útil del reciclado de los gases de escape.

#### Ejemplo 1

5

10

15

35

Se llevó a cabo una serie de ensayos en un sistema reactor de flujo en lecho fijo con el fin de demostrar el procedimiento de la invención. El sistema de reacción consistía de secciones de alimentación de gas y de líquido, una sección de precalentamiento, una sección de reacción y una sección de recolección de producto. Se alimentaron los gases utilizando controladores de flujo de masa; se bombearon los flujos de alimentación líquidos utilizando bombas para HPLC de precisión. El tubo del reactor era de 12,6 mm de diámetro y estaba realizado en material de aleación Haynes 230. Un horno eléctrico de tres zonas, cuyas temperaturas se monitorizaban y controlaban con controladores de temperatura, calentaba la sección de reactor. Se proporcionar termopares para medir la temperatura interna del reactor. Se vaporizaron el agua y los hidrocarburos en precalentadores y se mezclaron con aire en un mezclador estático antes de entrar en el reactor. La sección de recolección de producto consistía de una válvula de control de la presión, un separador gas-líquido, un controlador del nivel de líquido y un tanque de producto.

Se cargó en el reactor una carga que consistía de 10 ml de catalizador de Ni-Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pt-Rh. Se situó el lecho catalítico en el centro del tubo del reactor entre capas de carburo de silicio inerte. La parte superior de la capa de carburo de silicio también sirvió de zona de precalentamiento. La mezcla de alimentación se calentó a 350°C en la zona de precalentamiento. Se calentó el reactor hasta la temperatura inicial de 410°C bajo un flujo de nitrógeno de 20 l/h. Se activó la bomba de agua y se vaporizó agua en un precalentador y se admitió vapor a un caudal de 88,0 l/h. Se introdujo la alimentación de hidrocarburo tras recoger una cantidad suficiente de agua en el tanque de producto. A continuación se alimentó aire al reactor a un caudal de 111 l/h. La temperatura en el reactor se elevó hasta aproximadamente 800°C-900°C en unos cuantos segundos. Se continuaron los ensayos durante las dos horas posteriores a que se alcanzase un estado estable. Se recogieron muestras de gas y se analizaron en dos cromatógrafos de gases, uno dotado de un detector de conductividad térmica (DCT) y el otro con un detector de ionización de llama (DILL). Se calcularon el porcentaje de conversión y las composiciones del producto gas a partir de los resultados de la CG.

Se llevó a cabo un ensayo utilizando isooctano como la materia prima. La temperatura inicial del lecho catalítico era 410°C. La velocidad espacial horaria de gas era 34.129 h<sup>-1</sup>, a una presión de 2 bar, una proporción de vapor a carbono de 2,1 y una proporción oxígeno/carbono de 0,507. Se muestran los resultados en la Tabla 1.

Tabla 1: resumen de los resultados con alimentacion de isooctano

Materia prima	Unidades	Isooctano
Oxígeno/carbono	proporción	0,507
VEHG	h <sup>-1</sup>	34,129
Conversión de hidrocarburos	%	96,97
Temp. max.	°C	850
Composición del producto		
H <sub>2</sub>	L/h (% molar)	54,7
		(55,85)
CO	Uh (% molar)	24,4
00	Off (70 fillolar)	(24,93)
CO <sub>2</sub>	L/h (% molar)	16,1
		(16,45)
CH <sub>4</sub>	L/h (% molar)	2,72 (2,77)
H <sub>2</sub> /CO+CO <sub>2</sub>	Uh (% molar)	1,35

## 40 Ejemplo 2

45

El presente ejemplo ilustra el procedimiento para la conversión catalítica de una alimentación de nafta con un contenido de azufre de 200 ppm en sintegas, los detalles de la cual se describen en el Ejemplo 1. La velocidad espacial horaria de gas era de 26.507 h<sup>-1</sup>, el caudal de vapor era de 146,1 l/h, el caudal de aire era de 111 l/h, la presión era de 2 bar, la proporción de vapor a carbono era de 2,1 y la proporción oxígeno/carbono era de 0,367. Se muestran los resultados en la Tabla 2

Tabla 2: resumen de los resultados experimentales con alimentación de nafta ligera (menos de 200 ppm de azufre)

Materia prima	Unidades	Nafta ligera (<200 ppm de S)
Oxígeno/carbono	proporción	0,367
VEHG	h <sup>-1</sup>	26,507
Conversión de hidrocarburos	%	73,0
Temp. max.	°C	850
Composición del producto		
H <sub>2</sub>	Uh (% molar)	26,8(40,34)
CO	Uh (% molar)	19,2(28,94)
CO <sub>2</sub>	Uh (% molar)	11,8(17,82)
CH₄	Uh (% molar)	3,77(5,68)
H <sub>2</sub> /CO+CO <sub>2</sub>	Uh (% molar)	0,86

## 5 Ejemplo 3

10

El presente ejemplo ilustra el procedimiento para la conversión catalítica de una alimentación de nafta ligera con un contenido de azufre inferior a 1 ppm en sintegas, los detalles de la cual se describen en el Ejemplo 1. La velocidad espacial horaria de gas era de 24.997 h<sup>-1</sup>, el caudal de vapor era de 69,7 l/h, el caudal de aire era de 75,3 l/h, la presión era de 2 bar, la proporción de vapor a carbono era de 2,1 y la proporción oxígeno/carbono era de 0,486. Se muestran los resultados en la Tabla 3.

Tabla 3: resumen de los resultados experimentales con una alimentación de nafta ligera

Materia prima	Unidades	Nafta ligera (<1 ppm de S)
Oxígeno/carbono	proporción	0,486
VEHG	h <sup>-1</sup>	24997
Conversión de hidrocarburos	%	97,0
Temp. max.	°C	880
Composición del producto		
H <sub>2</sub>	L/h (% molar)	36,2 (58,5)
CO	L/h (% molar)	5,9 (9,6)
CO <sub>2</sub>	Uh (% molar)	16,2(26,1)
CH₄	Uh (% molar)	3,6(5,8)
H <sub>2</sub> /CO+CO <sub>2</sub>	Uh (% molar)	1,640

## Ejemplo 4:

El presente ejemplo ilustra el procedimiento para la conversión catalítica de una alimentación de nafta pesada con un contenido de azufre inferior a 10 ppm en sintegas, los detalles de la cual se describen en el Ejemplo 1. La velocidad espacial horaria de gas era de 39.144 h<sup>-1</sup>, el caudal de vapor era de 118,5 l/h, el caudal de aire era de 110 l/h, la presión era de 2 bar, la proporción de vapor a carbono era de 2,1 y la proporción oxígeno/carbono era de 0,42. Se muestran los resultados en la Tabla 4.

Tabla 4: resumen de los resultados experimentales con una alimentación de nafta

Materia prima	Unidades	Nafta pesada (<10 ppm de S)
Oxígeno/carbono	proporción	0,42
VEHG	h <sup>-1</sup>	39,144
Conversión de hidrocarburos	%	99
Temp. max.	°C	900
Composición del producto		
$H_2$	L/h (mol. %)	59,03 (57,70)
CO	L/h (mol. %)	21,38 (20,90)
CO <sub>2</sub>	L/h (mol.%)	20,85 (20,38)
CH <sub>4</sub>	L/h (mol. %)	1,04 (1,02)
H <sub>2</sub> /CO+CO <sub>2</sub>	L/h (mol.%)	1,40

25

15

20

# ES 2 450 591 T3

#### REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de reformado termoneutro para la producción de un gas de síntesis rico en hidrógeno a partir de combustibles hidrocarburos líquidos, que comprende:

5

10

20

30

- a) proporcionar una mezcla de un combustible de hidrocarburo, un gas rico en O<sub>2</sub> y vapor a una zona interna de un reactor, incluyendo dicha zona interna un lecho catalítico que consiste de un catalizador Ni-Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pt-Rh combinado de combustión y reformado con vapor y/o CO<sub>2</sub>,
- b) precalentar el combustible, el gas rico en O<sub>2</sub> y el vapor a una temperatura de entre 380°C y 450°C, y
- c) poner en contacto la mezcla precalentada con el lecho catalítico a una velocidad espacial horaria de gas de 25.000 h<sup>-1</sup> o superior, causando una reacción de combustión exotérmica que eleva la temperatura de reacción a un valor de entre 800°C y 900°C y que además causa una reacción de reformado con vapor endotérmica durante un periodo de tiempo suficiente para reformar el combustible líquido, rindiendo un gas de síntesis rico en hidrógeno.
- en el que el combustible hidrocarburo líquido se selecciona de entre el grupo que consiste de isooctano, nafta ligera, nafta pesada, queroseno y gasóleo, y en el que el calor generado en la reacción de combustión exotérmica se neutraliza y se compensa con la reacción endotérmica en el mismo lecho catalítico.
  - 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la velocidad espacial horaria de gas es de entre 25.000 y  $40.000 \text{ h}^{-1}$ .
  - 3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la temperatura de precalentamiento es de entre 410°C y 420°C.
- 4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el sintegas producido en el procedimiento puede purificarse adicionalmente para producir hidrógeno de alta pureza.
  - 5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el sintegas rico en hidrógeno se utiliza como materia prima para reformadores a bordo en vehículos que incorporan una celda de combustible de alta temperatura o de baja temperatura.
  - 6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el sintegas rico en hidrógeno se utiliza como materia prima para el enriquecimiento en hidrógeno en motores de combustión interna.
- 7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el sintegas rico en hidrógeno se utiliza en aplicaciones estacionarias.

HSR ATR Reformado Reformado Reformado Reformado avanzado de por oxidación autotérmico hidrocarburos termoparcial con vapor avanzado neutro Catalizador Catalizador de RTN Combust. catalítica Catalizador HC + O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O or de reformado HC + O2 + CO2 HC+1/2O<sub>2</sub> Cat. Ni-Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pt-Rh VE muy elevada, Cat. Rh Pt VE muy alta Catalizador VE muy elevada, Arrange a baja temp. de combustión HC+O2+H2O Calor de reformado parcialmente suministrado por combustión Premier HC + H2O Cat. Ru VE baja

Fig. 1: comparación esquemática de los diferentes tipos de procedimiento de reformado

Sistema catalítico de cuatro componentes
(Ni:Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Pt:Rh) soportado sobre θ-alúmina

Propiedades del procedimiento

Temperatura de entrada de hidrocarburos alimentados=410-420°C
Temperatura de reacción en el estado estable=800-900°C
(Sin aportación de calor)
Velocidad espacial horaria de gas (VEHG)=25.000 h¹-40.000 h¹
Corrversión de hidrocarburo alimentado superior a 98,5%
(con nafta hidrotratada)
Proporción oxigeno/carbono=0,36-0,5
Proporción H<sub>2</sub>(CO+CO<sub>2</sub>)=0,86-1,47

Hidrocarburo + Aire / O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O

Hidrocarburo + Aire / O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>

Fig. 2: procedimiento de reformado termoneutro basado en el petróleo