

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 466**

51 Int. Cl.:

C01B 3/38

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.02.2004** **E 04709456 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.10.2014** **EP 1597196**

54 Título: **Eliminación selectiva de olefinas de corrientes de alimentación de hidrocarburo en un método para generar hidrógeno**

30 Prioridad:

12.02.2003 US 365165

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.12.2014

73 Titular/es:

BASF CORPORATION (100.0%)
100 Park Avenue
Florham Park, NJ 07932, US

72 Inventor/es:

HWANG, SHINN H. y
FARRAUTO, ROBERT J.

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO FACES, José

ES 2 525 466 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).

Eliminación selectiva de olefinas de corrientes de alimentación de hidrocarburo en un método para generar hidrógeno**Descripción**

La presente invención se refiere a un método para pre-reformar una corriente de alimentación de hidrocarburo, por ejemplo, gas licuado de propano (GLP), que contiene alcanos y olefinas, por ejemplo, propileno. El pre-reformado es un método realizado antes de un proceso de reformado en la producción de corriente de gas rica en hidrógeno y/o monóxido de carbono (también conocida como una corriente reformada) a partir de una alimentación de hidrocarburo. En la etapa de pre-reformado, las olefinas se convierten selectivamente mediante un proceso de oxidación parcial catalítica para producir hidrógeno y óxido de carbono. La corriente de gas pre-reformada de la etapa de pre-reformado puede introducirse en un proceso de reformado, particularmente en un proceso de reformado de vapor, un proceso adicional de oxidación parcial o un proceso de reformado auto-térmico, para la producción de hidrógeno y monóxido de carbono (o gas de síntesis). Entre otras cosas, el proceso de pre-reformado de la invención es útil para minimizar o prevenir la deposición de coque en el reformador, debido al componente de olefina en la corriente de alimentación de hidrocarburo.

La formación de coque acompaña a menudo a los procesos de conversión a alta temperatura que utilizan corrientes de alimentación de hidrocarburo, y es perjudicial para la eficacia operacional del equipo de reformado de hidrocarburo. Por ejemplo, el área de superficie reactiva disponible de los catalizadores reformadores puede descender por la deposición de coque sobre la superficie del catalizador. La deposición de coque en el equipo del proceso puede también llevar a ineficiencias en la transferencia de calor, así como descensos de presión no deseados.

Las dificultades asociadas a la formación de coque son de interés particular en los reformadores usados para proporcionar hidrógeno a pilas de combustible ya que aplicaciones tales como aplicaciones vehiculares o residenciales a menudo requieren diseños de reformadores de menor escala y una minimización de requisitos de mantenimiento. Así, el equipo y las provisiones de mantenimiento para la eliminación de coque que están disponibles en un marco industrial tal como en una planta de amoníaco no están disponibles para muchas aplicaciones reformadoras de pilas de combustible.

El componente de olefina en una corriente de hidrocarburo se ha implicado como un precursor de coque. Por ejemplo, gas licuado de propano (GLP) es una corriente de alimentación de hidrocarburo comúnmente usado para procesos de reformado, incluyendo procesos de reformado de pilas de combustible. GLP HD-5, un combustible de grado comercial comúnmente utilizado, contiene típicamente entre aproximadamente 1% y 5% de propileno además de propano. Cantidades menores de otros componentes tales como homólogos de alcano como cantidades traza de compuestos de organoazufre están también generalmente presentes en GLP. Cuando se introduce directamente en sistemas de carbonato fundido y/o célula de pila de óxido sólido, donde la temperatura de operación a menudo excede los 700 °C, el coque puede formar dentro el reformador. El coque puede principalmente atribuirse a la presencia de propileno en el GLP. De este modo, la eliminación de olefinas en la corriente de alimentación de hidrocarburo minimizaría una fuente principal de precursores de coque que se introducen en los procesos de reformado.

Para ciertas aplicaciones de pila de combustible, donde los requisitos de tamaño, peso y energía reducidos son significativos, las provisiones para la eliminación de olefinas que usan técnicas convencionales tales como procesos de absorción oscilante de presión o de absorción oscilante de vacío impondrían requisitos inapropiados de peso y energía en el sistema. Claramente, se necesitan métodos nuevos que proporcionen una eliminación fiable y efectiva de olefinas de corrientes de gas de hidrocarburo antes de que se introduzcan en el reformador. Más preferentemente, son particularmente deseables métodos que conviertan el componente de olefina de la corriente de alimentación de hidrocarburo en precursores de hidrógeno y monóxido de carbono, que son típicamente los productos deseados de cualquier proceso de reformado.

Mientras algunos procesos de reformado minimizan la formación significativa de coque en el reformador mediante inyección de altas proporciones de vapor u oxígeno, tales inyecciones a menudo tienen el efecto no deseado de modificar la composición del producto. Por ejemplo, una mayor proporción de vapor con hidrocarburo lleva a menores producciones de monóxido de carbono al desplazar más monóxido de carbono sobre el dióxido de carbono. Esta alteración en la composición del producto no es deseable, por ejemplo, para formar gas de síntesis que sirva como carga de alimentación para síntesis de alcohol. Sería preferible tener un proceso que evite tales alteraciones no deseables en la composición de gas reformado.

Además de las dificultades relacionadas con la deposición de coque a causa del componente de olefina de la corriente de alimentación de hidrocarburo, a menudo aparecen dificultades en el reformador debido a los componentes de azufre en la corriente de alimentación de hidrocarburo, particularmente para aplicaciones con pila de combustible. Los reformadores de pila de combustible, por ejemplo, contiene a menudo catalizadores que son susceptibles de desactivación mediada por azufre tales como catalizadores reformadores de vapor con base de níquel, y catalizadores de desplazamiento de agua-gas con base de hierro y cobre. Las corrientes de alimentación

de hidrocarburo a menudo contienen componentes de azufre, que están inherentemente presentes o se han añadido deliberadamente (por ejemplo, odorizadores tales como mercaptano de etilo). Tales corrientes de gas contactan típicamente en algún punto con adsorbentes de azufre para eliminar los componentes de azufre, y mantienen las actividades catalíticas en el reformador de pila de combustible.

Los componentes de azufre en la corriente de alimentación de hidrocarburo tienen a menudo la forma de especies de organoazufre que pueden requerir la conversión a otra especie de azufre, tales como sulfuro de hidrógeno, que se adsorbe más fácilmente mediante adsorbentes convencionales de azufre, por ejemplo, adsorbentes de azufre con base de cinc. Por lo tanto, sería deseable tener métodos que se dirigieran a la descontaminación de componentes de azufre en corriente de alimentación de hidrocarburo además de la eliminación de precursores de coque.

EP-A-1077198 desvela un proceso para la preparación de gas de síntesis. Una alimentación de hidrocarburo (por ejemplo, gas natural o GLP) se convierte en una oxidación parcial catalítica, en la que se convierten todos los hidrocarburos más altos. El gas del producto de la oxidación parcial catalítica se introduce en un reformador de vapor, en el que el gas se convierte además en gas de síntesis. Todos los hidrocarburos más altos se convierten en metano en la oxidación parcial. El catalizador en el reactor de oxidación parcial catalítica es rodio apoyado en MgO o MgAl_2O_4 . La temperatura de salida de la oxidación parcial catalítica es 450-480°C. La proporción usada de oxígeno con carbono es 0,08.

EP-A-1188713 desvela un proceso para la preparación de gas de síntesis. Una alimentación de hidrocarburo (por ejemplo, GLP) se convierte en una oxidación parcial catalítica, en la que se convierten todos los hidrocarburos más altos. El gas del producto de la oxidación parcial catalítica se introduce en un reformador auto-térmico, en el que el gas se convierte además en gas de síntesis. Se menciona específicamente que los hidrocarburos más altos y especialmente las olefinas no deberían introducirse en el reformador auto-térmico. La alimentación en la oxidación parcial catalítica se pre-calienta a 200 °C. El catalizador en el reactor de oxidación parcial catalítica contiene preferentemente un metal del grupo de platino. La temperatura de salida de la oxidación parcial catalítica es 705-798 °C. La proporción usada de oxígeno con carbono es 0,58.

Resumen de la invención

En un aspecto, la invención se refiere a un método para generar un reformado rico en hidrógeno a partir de corriente de alimentación de hidrocarburo que contiene olefinas y alcanos, como se establece en la reivindicación 1. El método incluye pre-calentar una corriente de gas de entrada que contiene una corriente de gas que contiene oxígeno y la corriente de alimentación de hidrocarburo a una temperatura de 180 °C a 300 °C, y preferentemente de 180 °C a 250 °C. La proporción O_2/C de la corriente de gas de entrada es desde aproximadamente 0,02 a 0,15. Preferentemente, la corriente de gas de entrada contacta con el catalizador de oxidación parcial a una velocidad espacial de al menos 10.000 hr^{-1} .

El método también incluye contactar la corriente de gas de entrada pre-calentada con el catalizador parcial tolerante al azufre para formar una corriente de gas pre-reformada. El catalizador de oxidación parcial tolerante al azufre contiene uno o más componentes metálicos del grupo platino. La temperatura de la corriente de gas pre-reformada se mantiene por debajo de aproximadamente 400 °C.

La corriente de gas pre-reformada se somete a un proceso de reformado para formar un reformado rico en hidrógeno. El proceso de reformado es preferentemente un proceso de reformado de vapor, proceso de oxidación parcial catalítico o proceso de reformado auto-térmico.

En algunas realizaciones, la corriente de gas de entrada también incluye vapor además de la corriente de alimentación de hidrocarburo y oxígeno. En estas realizaciones, la proporción H_2/O en la corriente de gas de entrada es preferentemente de 1 a 5. En otras realizaciones, la corriente de gas de entrada es sustancialmente seca.

En una realización, la invención se refiere a un método para generar un reformado rico en hidrógeno a partir de una corriente de alimentación de hidrocarburo que contiene propileno y propano. El método incluye pre-calentar una corriente de gas de entrada que contiene una corriente de gas que contiene oxígeno y la corriente de alimentación de hidrocarburo a una temperatura de aproximadamente 180 °C a 250 °C. La proporción O_2/C de la corriente de gas de entrada es desde aproximadamente 0,02 a 0,15.

El método también incluye contactar la corriente de gas de entrada pre-calentada con un catalizador de oxidación parcial tolerante al azufre para formar una corriente de gas pre-reformada a una velocidad espacial de al menos 10.000 hr^{-1} . La temperatura de la corriente de gas pre-reformada se mantiene por debajo de aproximadamente 400 °C.

La corriente de gas pre-reformada se somete después a un proceso de reformado para formar el reformado rico en hidrógeno. El proceso de reformado es preferentemente un proceso de reformado de vapor, proceso de oxidación parcial catalítico o proceso de reformado auto-térmico. En una realización preferente, la corriente de gas

pre-reformada tiene una concentración de propileno que es al menos 50% menos que la concentración de propano de la corriente de alimentación de hidrocarburo.

5 En algunas realizaciones, la corriente de gas de entrada también incluye vapor además de la corriente de alimentación de hidrocarburo y oxígeno. En estas realizaciones, la proporción H_2/O en la corriente de gas de entrada es preferentemente de 1 a 5. En otras realizaciones, la corriente de gas de entrada es sustancialmente seca.

10 El catalizador de oxidación parcial tolerante al azufre contiene uno o más componentes metálicos del grupo platino. Los componentes metálicos del grupo platino preferentes incluyen componentes de metal de platino, componentes de metal de paladio y componentes de metal de rodio. El catalizador de oxidación parcial tolerante al azufre tiene preferentemente la forma de un transportador monolito cubierto o un intercambiador de calor cubierto.

Breve descripción de los dibujos

15 La Figura 1 representa una vista en sección de un canal único de un sustrato catalizador monolito de tipo panal con capas para su uso con una realización de la invención.

20 La Figura 2 es una vista en perspectiva, parcialmente cortada de un monolito de flujo cruzado para su uso con una realización de la invención.

Definiciones

25 Los siguientes términos tendrán, para los fines de esta solicitud, los respectivos significados establecidos más abajo.

“Coque” se refiere a un material carbonoso sólido rico en carbono que puede producirse mediante reacciones de craqueo de hidrocarburo y/o desproporciónación de monóxido de carbono. El término coque como aquí se usa pretende incluir el significado convencional conocido en la técnica.

30 “Proporción de oxígeno con carbono” (O_2/C) se define como la proporción molar de oxígeno (O_2) con el carbono total (C) en la corriente de gas de entrada.

35 “Procesos de reformado” como aquí se usan se refieren a la reforma de vapor, oxidación parcial y reformado auto-térmico de corrientes de alimentación de hidrocarburo para generar hidrógeno y óxidos de carbono.

“Selectividad” se refiere a la conversión preferencial de olefinas sobre alcanos en el método de pre-reformado.

40 “Proporción de agua con carbono” (H_2O/C) se define como la proporción molar de agua (H_2O) con la cantidad total de carbono (C) que está presente en la corriente de gas de entrada.

45 “Porcentaje de peso” o (“% de peso”) se refiere al porcentaje del componente especificado en base al peso de la composición catalizadora o capa catalizadora (cuando se usa en el contexto de composiciones de recubrimiento). Para componentes metálicos del grupo platino el % de peso se calcula en base al peso del metal que se apoya en los soportes de óxido.

Todas las referencias aquí y en las reivindicaciones a índices volumétricos por hora son a temperatura y presión estándar.

50 Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un método para generar un reformado rico en hidrógeno a partir de una corriente de alimentación de hidrocarburo que comprende olefinas y alcanos. Una corriente de gas de entrada que contiene la corriente de alimentación de hidrocarburo mezclada con una pequeña proporción de una corriente de gas que contiene oxígeno se pre-calienta a una temperatura de 180 °C a 300 °C. La corriente de gas de entrada pre-calentada contacta después con un catalizador de oxidación parcial tolerante al azufre para formar una corriente de gas pre-formada, que preferentemente se mantiene por debajo de aproximadamente 400 °C. La corriente de gas pre-formada se somete después a un proceso de reformado para formar el reformado rico en hidrógeno.

60 Los procesos de reformado que utiliza la corriente de gas pre-formada dan como resultado niveles muy bajo de deposición de coque en el reformador. En comparación con procesos de reformado realizados con corrientes de alimentación de hidrocarburo que contienen olefina no tratada, la actuación del reformador disminuye mucho más gradualmente cuando se realiza con corriente de gas pre-reformada debido a la reducida deposición de coque. En particular, las áreas de superficie de catalizador reactivo disponibles se mantiene y los descensos de presión se minimizan en el reformador al realizar el método de pre-reformado. Como consecuencia, la realización de procesos de reformado con la corriente de gas pre-reformada extiende el periodo de tiempo que el reformado puede operar de

manera efectiva sin mantenimiento debido a la deposición de coque, en comparación con la realización de procesos de reformado con corrientes de alimentación de hidrocarburo que contienen olefina no tratada.

El método de pre-reformado convierte las olefinas en la corriente de alimentación de hidrocarburo en combustibles útiles, esto es, monóxido de carbono e hidrógeno, que son típicamente los componentes deseados del proceso posterior de reformado. Por ejemplo, en aplicaciones con pila de combustible, se suministra hidrógeno a la pila de combustible como combustible, mientras que el monóxido de carbono puede además convertirse con vapor en hidrógeno adicional y dióxido de carbono usando reacción de desplazamiento de agua-gas.

Una característica atractiva adicional de la invención es que los componentes de azufre que se arrastran en la corriente de alimentación de hidrocarburo se convierten durante la etapa de pre-reformado en especies de azufre, tales como sulfuro de hidrógeno, que se eliminan fácilmente mediante adsorbentes convencionales de azufre que se colocan corriente abajo del pre-reformador. Sin estar ligado a teoría alguna, se cree que los componentes de azufre se reducen por el hidrógeno generado en la etapa de pre-reformado para sulfuro de hidrógeno en presencia de catalizadores metálicos del grupo platino. El sulfuro de hidrógeno es una especie de azufre que puede eliminarse más fácilmente de la corriente de gas reformada usando adsorbentes convencionales tales como adsorbentes que contienen cinc y cobre que otras especies de azufre tales como compuestos de organoazufre. De este modo, los adsorbentes convencionales de azufre tales montados corriente abajo del reactor de pre-reformado son más efectivos en la eliminación de componentes de azufre que los adsorbentes usados en procesos donde el reactor de pre-reformado está ausente.

Otro aspecto de la realización del método de pre-reformado que se relaciona con una eliminación mejorada de azufre se debe al bajo contenido de olefina en la corriente de gas pre-reformada. El menor contenido de olefina minimiza la adsorción competitiva entre olefinas y componentes de azufre en adsorbentes convencionales de tipo zeolita. Como resultado del menor contenido de olefina, los adsorbentes de tipo zeolita tienen una mayor capacidad para adsorción de componentes de azufre.

Las condiciones aquí descritas definen un rango operativo en el que puede realizarse selectivamente la oxidación parcial, esto es, las olefinas en la corriente de alimentación de hidrocarburo reaccionan selectivamente en preferencia con los alcanos presentes en la misma. En el método de pre-reformado inventivo, la corriente de alimentación de hidrocarburo se combina con una corriente de gas que contiene oxígeno para formar una corriente de gas de entrada. En particular, la temperatura y la proporción O_2/C de esta corriente de gas de entrada, así como la temperatura a la que la corriente de gas pre-reformada se mantiene son significativas.

La corriente de gas de entrada se pre-calienta a una temperatura a la que la oxidación selectiva del componente de olefina se inicia, que es típicamente una temperatura de desde 180 °C a 300 °C. Por ejemplo, en el caso de GLP, la corriente de gas de entrada se calienta a una temperatura aproximadamente de 180 °C a 250 °C y se introduce en el reactor de pre-reformado que se mantiene a aproximadamente de 180 °C a 250 °C. La corriente de gas contacta después con el catalizador de oxidación parcial tolerante al azufre a temperaturas necesarias para mantener la reacción de oxidación parcial de olefinas, por ejemplo en el caso de GLP, ≥ 180 °C. A temperaturas de entrada superiores a 300 °C, la oxidación parcial de alcanos presentes en la corriente de gas de entrada comienza a darse para compensar la selectividad de oxidación deseada.

La proporción O_2/C de la corriente de gas de entrada se mantiene típicamente entre 0,02 y 0,15, y preferentemente se mantiene entre 0,04 y 0,10. Las proporciones mayores de oxígeno en la corriente de gas de entrada que aquellas especificadas anteriormente llevan a temperaturas más altas debido al excesivo calor generado por las reacciones de oxidación parcial. A temperaturas superiores del reactor, las reacciones de oxidación parcial de alcanos pueden iniciar, y se compensa la selectividad deseada para la oxidación de olefinas.

Una fuente conveniente de la corriente de gas que contiene oxígeno es aire. En otras realizaciones, donde la dilución de la corriente de gas reformada con nitrógeno no es deseable, puede usarse oxígeno purificado en el método de pre-reformado.

Las provisiones de gestión de calor mantienen la temperatura de corriente de gas por debajo de 400 °C en todo el método de pre-reformado. A temperaturas más altas de operación, esto es, por encima de 400 °C, la reacción de deshidrogenación de alcanos con olefinas se vuelve competitiva con la oxidación parcial de olefinas, especialmente en presencia de catalizadores metálicos del grupo platino. La reacción secundaria debilita los esfuerzos adicionales para minimizar la concentración de olefina usando el método de pre-reformado. Por ejemplo, en el caso de propano como una corriente de alimentación de hidrocarburo, a temperaturas superiores a aproximadamente 400 °C, el propano comienza a deshidrogenarse para formar propileno.

Las provisiones de gestión de calor pueden incluir inyectar la corriente de gas de entrada con agua para mantener la temperatura de la corriente de gas pre-reformada por debajo de 400 °C. Como aquí se usa, se entenderá que el término "agua" abarca vapor. El agua tiene una mayor capacidad de calor que otros componentes de la corriente de gas de entrada, y se usa para conducir el calor y llevarlo fuera del reactor de pre-reformado. También es posible en realizaciones del proceso de pre-reformado que se realizan a menores velocidades

espaciales, que algún nivel bajo de la actividad que reforma el calor también contribuya a la moderación de la temperatura de la corriente pre-reformada. Cuando el agua está presente en la corriente de gas de entrada, está preferentemente presente en relación con el hidrocarburo en una proporción H_2O/C de aproximadamente 1 a 5.

5 La gestión de temperatura de la corriente de gas pre-reformada también puede conseguirse mediante diseños de reactor que permiten un intercambio del calor generado en el proceso de oxidación exotérmica. Por ejemplo, el catalizador de oxidación parcial tolerante al azufre puede disponerse en intercambiadores de calor para conducir de manera efectiva el calor generado de la reacción de oxidación exotérmica del reactor de pre-reformado para mantener la temperatura de la corriente de gas pre-reformada por debajo de 400 °C. Usando tales diseños es posible que la corriente de gas de entrada esté sustancialmente seca, y así minimizar la formación de coque en el reformador. Como aquí se usa cuando se hace referencia a las corrientes de gas, los términos "sustancialmente seca(s)" se refieren a corrientes de gas que contienen menos de aproximadamente 5%, y preferentemente menos de 1% por volumen de agua.

10 La corriente de gas de entrada se introduce preferentemente en el reactor de pre-reformado a una velocidad espacial de 10.000 h^{-1} . En realizaciones de la invención donde el catalizador de oxidación parcial tolerante al sulfuro está en forma particulada, pueden usarse velocidades espaciales menores, tales como desde aproximadamente 5.000 hr^{-1} .

20 La corriente de alimentación de hidrocarburo contiene preferentemente al menos 85% por volumen de alcanos con el fin de obtener la selectividad deseada del método de pre-reformado. Por ejemplo, el método de la invención es particularmente útil para corrientes de alimentación de hidrocarburo que tienen un contenido de olefina de desde aproximadamente 0,5% hasta aproximadamente 15% por volumen del contenido total de hidrocarburo de la corriente de gas, mientras que el resto de hidrocarburos son alcanos. Más preferentemente, la corriente de alimentación de hidrocarburo contiene olefinas en una proporción de desde 0,5% a 10% por volumen del contenido total de hidrocarburos de la corriente de gas.

25 En una realización preferente, la corriente de alimentación de hidrocarburo contiene al menos 50% por volumen del contenido total de hidrocarburo, un hidrocarburo gaseoso o que fácilmente vaporiza tal como un C_1 - C_4 alcano, por ejemplo, metano, propano, butano, etc. Por ejemplo, una corriente de alimentación de hidrocarburo preferente es GLP, por ejemplo GLP HD-5, que típicamente contiene entre 1% y 5% de propileno además de propano.

30 En otra realización preferente, la corriente de alimentación de hidrocarburo es gasolina. Como aquí se usa, el término "gasolina" se refiere a corrientes de alimentación que contienen una mezcla de C_5 a C_{10} hidrocarburos que tienen un rango de ebullición de aproximadamente 70 °C a 160 °C.

35 El catalizador utilizado en el método de pre-reformado es preferentemente un catalizador de oxidación parcial tolerante al azufre. Los términos "tolerante al azufre" como aquí se usa se refieren a catalizadores cuya actividad catalítica no se degrada debido a la presencia de componentes de azufre en la corriente de gas de entrada. Los catalizadores que tienen esta propiedad permiten que el método se realice de manera continua, y simultáneamente facilitan la conversión de componentes de azufre en la corriente de gas de entrada. Tales catalizadores de oxidación parcial tolerantes al azufre incluyen, aunque no se limitan a, catalizadores metálicos del grupo platino.

40 El catalizador de oxidación parcial tolerante al azufre comprende preferentemente uno o más componentes metálicos del grupo platino. Como aquí se usan, los términos "componentes metálicos del grupo platino" se refieren a los metales del grupo platino de platino, paladio, rodio, iridio, osmio, rutenio y óxidos de los mismos. Los componentes metálicos del grupo platino preferentes son componentes de paladio, platino y rodio.

45 El catalizador de oxidación parcial puede tener cualquier forma tal como forma particulada (por ejemplo, gotas, bolitas) o en composiciones de recubrimiento depositados sobre sustratos de monolito panel o sobre intercambiadores metálicos de calor. En realizaciones preferentes, el catalizador de oxidación parcial se deposita en composiciones de recubrimiento sobre sustratos de monolito panel o sobre intercambiadores metálicos de calor.

50 En una realización particularmente preferente, el catalizador de oxidación parcial tolerante al azufre s forma sobre un sustrato panel o intercambiador de calor usando una capa catalizadora doble. La primera capa (o inferior 3) y segunda capa (o superior 4) del catalizador están presentes en forma de recubrimientos que están dispuestos sobre las superficies internas (2) del sustrato monolito como se muestra en la realización representada en la vista en sección de un único conducto del catalizador doble con capas en la Figura 1. Otras configuraciones de capas, tales como configuraciones con zonas o grados serán fácilmente aparentes para aquellos expertos en la técnica, e incluyen aquellas desveladas en la patente de Estados Unidos N° 6.436.363.

55 Las composiciones de recubrimiento usadas para formar las capas del catalizador de oxidación parcial tolerante al azufre contienen típicamente un mayor soporte de óxido refractario en el área de superficie (por ejemplo, γ -alúmina) que se ha impregnado con los componentes metálicos del grupo platino así como otros componentes

metálicos. Preferentemente, cada capa comprende los agentes catalizadores (por ejemplo, componentes metálicos del grupo platino) mezclados con uno o más óxidos de metales térreos raros y/o uno o más óxidos de metales térreos alcalinos, por ejemplo, uno o más óxidos de lantano, cerio, zirconio, praseodimio, itrio, calcio, bario, estroncio, magnesio y mezclas de los mismos. Típicamente, los óxidos de metales térreos raros y/o óxidos de metales térreos alcalinos estarán presentes en una cantidad de aproximadamente 2 a aproximadamente 10% de peso, en base al peso de los óxidos más γ -alúmina, y cada recubrimiento estará presente en una cantidad de aproximadamente 0,0012 a aproximadamente 0,305 g/cm³ del sustrato monolito.

Los agentes catalíticos particularmente preferentes para su uso en la primera capa o inferior del catalizador incluyen componentes de metal de platino, paladio y rodio, especialmente una mezcla que contiene, en una base de metal elemental, desde aproximadamente 10 a aproximadamente 100% por peso de componentes de rodio y desde aproximadamente 90 a aproximadamente 0% por peso de componentes de platino. Típicamente, la capa inferior estará presente en una cantidad de aproximadamente 0,006 a aproximadamente 0,305 g/cm³ del sustrato. Típicamente, el total de la carga de los componentes metálicos del grupo platino en la primera capa será desde 0,566 g/m³ a 8,49 g/m³.

Preferentemente, la segunda capa (o superior) contiene, en una base de metal elemental, desde aproximadamente 10% a aproximadamente 90% pro peso de componentes de paladio, y desde aproximadamente 10% a aproximadamente 90% por peso de componentes de platino. Típicamente, la primera capa estará presente en una cantidad de desde aproximadamente 0,006 a aproximadamente 0,18 g/cm³ (aproximadamente 0.1 a aproximadamente 3.0 g/in³) del sustrato, y la carga total de los componentes metálicos del grupo platino en la segunda capa será desde 706 g/m³ a 7063 g/m³ (20 g/ft³ a 200 g/ft³).

Los componentes metálicos del grupo platino en la segunda capa pueden opcionalmente estar complementados con uno o más metales base, particularmente metales del Grupo VII, Grupo IB, Grupo VB y Grupo VIB de la Tabla Periódica de Elementos. Preferentemente, el metal base es uno o más de hierro, cobalto, níquel y similares.

Como una realización alternativa, los componentes de platino, paladio y rodio pueden también formarse en una mezcla en una única composición de recubrimiento, en lugar de segregarse en dos capas catalizadoras.

El sustrato monolito

Una realización preferente de la invención se relaciona con un catalizador de oxidación parcial tolerante al azufre dispuesto en una o más composiciones de recubrimiento sobre la superficie de un sustrato monolito. En una realización preferente, el sustrato monolito es del tipo que comprende uno o más cuerpos monolíticos que tienen una pluralidad de conductos de flujo de gas finamente divididos que se extienden a través de los mismos. Tales sustratos monolitos a menudo son referidos como sustratos de tipo "panal" y son bien conocidos en la técnica anterior. Una forma preferente del sustrato está hecha de un material rígido refractario sustancialmente inerte que es capaz de mantener su forma y un grado suficiente de condición mecánica a altas temperaturas de aproximadamente 1450 °C. Típicamente, se selecciona un material para su uso como el sustrato que muestre un coeficiente térmico bajo de expansión, buena resistencia al choque térmico y preferentemente baja conductividad térmica.

Se conocen dos tipos generales de materiales de construcción para sustratos monolitos. Uno es un material poroso de tipo cerámica compuesto por uno o más óxidos de metal, por ejemplo, alúmina, alúmina-sílice, alúmina-sílice-titanio, mullita, cordierita, circonita, circonita-cerio, circonita-espinela, circonita-mullita, carburo de silicio, etc. Un material particularmente preferente y disponible en el mercado para su uso como el sustrato que realiza el método de pre-reformado es cordierita, que es un material de alúmina-magnesio-sílice.

Los sustratos monolitos están disponibles en el mercado en varios tamaños y configuraciones. Típicamente, el sustrato monolítico comprende, por ejemplo, un miembro cordierita de configuración generalmente cilíndrica (bien redondo u oval en sección transversal) y que tiene una pluralidad de conductos paralelos de gas de sección transversal regular poligonal que se extienden a través del mismo. Los conductos de flujo de gas tienen típicamente el tamaño para proporcionar de desde aproximadamente 7,75 a aproximadamente 186, preferentemente de 31 a 93 canales de flujo por centímetro cuadrado de área frontal.

El segundo principal tipo de material preferente de construcción para el sustrato monolito es un metal resistente al calor y a la oxidación, tal como acero inoxidable o una aleación hierro-cromo. Los sustratos monolitos se fabrican generalmente de tales materiales colocando una lámina de metal plana y corrugada sobre otra y enrollando las láminas apiladas en una configuración tubular sobre un eje paralelo a la configuración, para proporcionar un cuerpo de forma cilíndrica que tiene una pluralidad de conductos paralelos y finos de flujo de gas, que pueden oscilar, típicamente, desde aproximadamente 31 a aproximadamente 186 por centímetro cuadrado de área frontal.

En otra realización, el sustrato monolito está presente en forma de una espuma cerámica o metálica. Los sustratos monolitos en forma de espumas son bien conocidos en la técnica anterior, por ejemplo, véase la patente

de Estados Unidos N° 3.111.396 y SAE Technical Paper 9710342 titulado "Una nueva estructura catalizadora de soporte para convertidores catalíticos automotores" (Febrero, 1997).

En otra realización más del método de pre-reformado, el catalizador de oxidación parcial tolerante al azufre se recubre como una composición de recubrimiento sobre un sustrato monolito que tiene forma de intercambiador de calor. El sustrato puede ser un intercambiador de calor de carcasa y tubos, un monolito de flujo cruzado o un intercambiador de tipo aleta del tipo comúnmente usado en radiadores automotores. La Figura 2, por ejemplo, es una vista en perspectiva de un monolito de flujo cruzado (5) que es útil en esta realización de la invención. La composición catalizadora de oxidación parcial tolerante al azufre puede disponerse en una de las dos zonas 6 o 7 definidas por las paredes del monolito de flujo cruzado.

La capa catalizadora de oxidación parcial tolerante al azufre puede disponerse directamente sobre la superficie del sustrato monolito. En el caso de paneles metálicos o intercambiadores de calor, sin embargo, es preferente que se disponga un revestimiento aglutinante sobre la superficie del sustrato metálico, esto es, interpuesto entre la superficie del sustrato monolítico y la capa catalizadora de oxidación parcial tolerante al azufre. Tal revestimiento aglutinante estará típicamente presente en una cantidad de hasta aproximadamente 0,0610 g/cm³ del sustrato monolito y típicamente comprende una alúmina de alta área superficial.

La invención se ilustrará además mediante los siguientes ejemplos no limitativos en los que todas las partes y porcentajes están sobre una base de peso, a menos que se indique lo contrario.

Ejemplo 1 – Preparación de catalizador de oxidación parcial A (Sustrato monolito cubierto con doble capa)

Preparación del lodo de la capa superior

Dos polvos de γ -alúmina (uno que tenía un área superficial de 150 m²/g y el otro que tenía un área superficial de 225 m²/g) se mezclaron en una proporción 2/1 en una mezcladora durante 5 minutos. El polvo de γ -alúmina mezclado se impregnó después con una solución diluida de H₂Pt(OH)₆ en monoetanolamina, y después se impregnó con una solución diluida de nitrato de paladio para obtener una carga de 2,65% de peso Pt y 2,65% de peso Pd en el polvo de γ -alúmina. Este polvo se mezcló después con un compuesto de óxidos de cerio y circonio (que contenía 20% CeO₂, 5% NdO₂ y el resto fue ZrO₂) y después se colocó en un recipiente con molino de bolas de 2 galones donde los componentes se mezclaron con una solución mezclada de acetato de cerio, acetato de estroncio, acetato de lantano, acetato de circonio, ácido acético e hidróxido de bario. Después se añadió más agua al recipiente con molino de bolas para proporcionar un lodo que tenía un contenido de sólidos de 45%.

El lodo se trituró en el molino hasta que el tamaño de partícula fue 90% < 10 micrones. El contenido de sólidos del lodo se ajustó más después con agua adicional para proporcionar un lodo catalizador de oxidación parcial catalítica que tenía un contenido de sólidos de 38% con una viscosidad de 245 centipoises a 20 °C y un pH de 4,53. El lodo resultante se describe aquí como "lodo de la capa superior".

Preparación de la capa inferior

Dos polvos de γ -alúmina (uno que tenía un área superficial de 150 m²/g y el otro que tenía un área superficial de 225 m²/g) se mezclaron en una proporción 2/1 en una mezcladora durante 5 minutos. El polvo de γ -alúmina mezclado se impregnó después con una solución diluida de H₂Pt(OH)₆ en monoetanolamina, y después se impregnó con una solución diluida de nitrato de rodio para obtener una carga de 0,96% de peso Pt y 0,48% de peso Rh en el polvo de γ -alúmina. Este polvo se mezcló después con un compuesto de óxidos de cerio y circonio y después se colocó en un recipiente con molino de bolas de 2 galones donde los componentes se mezclaron además con una solución mezclada de acetato de cerio, acetato de estroncio, acetato de circonio, ácido acético e hidróxido de bario. Después se añadió más agua al recipiente con molino de bolas para proporcionar un lodo que tenía un contenido de sólidos de 45%.

El lodo se trituró en el molino hasta que el tamaño de partícula fue 90% < 10 micrones. El contenido de sólidos del lodo se ajustó más después con agua adicional para proporcionar un lodo catalizador reformador de vapor que tenía un contenido de sólidos de 38% con una viscosidad de 410 centipoises a 20 °C y un pH de 6,49. El lodo resultante se describe aquí como "lodo de la capa inferior".

Recubrimiento del catalizador de doble capa

Los lodos como los preparados anteriormente se emplearon en la preparación del sustrato que contiene un catalizador de doble capa. El catalizador de doble capa se formó en un sustrato monolito de tipo panal consistente en una alúmina de alta área superficial obtenida de Corning Glass Work; el sustrato fue cilíndrico en forma y tenía un diámetro de 1,91 cm, una longitud de 7,62 cm y 62 células por cm². La capa inferior del catalizador se consiguió bañando el sustrato monolito en el lodo de la capa inferior y el exceso de lodo se eliminó con un cuchillo de aire para obtener el aumento húmedo diana del recubrimiento en el sustrato monolito. El sustrato resultante se secó después durante una hora a 120 °C, y después se calcinó a 550 °C en aire durante dos horas. La capa inferior consistió en

0,103 g/cm³ de la formación de catalizador de capa inferior que consistió en: 1,32 g/m³ Pt, 0,65 g/m³ Rh, 0,103 g/cm³ Al₂O₃, 0,031 g/cm³ CeO₂, 0,003 g/cm³ compuesto cerio/circonita (ZXO-738 de Magnesium Electron Inc.), 0,0024 g/cm³ SrO, 0,0031 g/cm³ ZrO y 0,0058 g/cm³ BaO.

El sustrato que contenía la capa inferior se bañó después en el lodo de la capa superior y el exceso de lodo se eliminó después con un cuchillo de aire para obtener el aumento húmedo diana del recubrimiento en el sustrato monolito. El sustrato resultante se secó después durante una hora a 120 °C, y después se calcinó a 550 °C en aire durante dos horas. La capa superior consistió en 0,086 g/cm³ de la formulación de catalizador de capa superior que contenía: 1,17 g/m³ Pt, 1,17 g/m³ Pd, 0,056 g/cm³ Al₂O₃, 0,0024 g/cm³ CeO₂, 0,018 g/cm³ compuesto cerio/circonita, 0,0024 g/cm³ SrO, 0,0020 g/cm³ LaO, 0,0024 g/cm³ ZrO y 0,0024 g/cm³ BaO.

Ejemplo 2 – Catalizador B de oxidación parcial (Sustrato monolito cubierto con doble capa)

El catalizador B de oxidación parcial se preparó usando un procedimiento similar al descrito en el Ejemplo 1. En el catalizador B de oxidación parcial, la capa inferior se depositó sobre el sustrato a un grosor de 0,076 g/cm³, y contenía 0,53 g/m³ Pt, 0,26 g/m³ Rh, 0,053 g/cm³ de Al₂O₃, 0,016 g/cm³ de CeO₂, 0,015 g/cm³ de compuesto cerio/circonita, 0,0016 g/cm³ de ZrO y 0,003 g/cm³ BaO. La capa superior se depositó a un grosor de 0,048 g/cm³ y contenía 0,033 g/m³ Pt, 0,304 g/m³ Pd, 0,031 g/cm³ de Al₂O₃, 0,010 g/cm³ de compuesto cerio/circonita, 0,04 g/cm³ de CeO₂, 0,0011 g/cm³ de LaO, 0,004 g/cm³ de ZrO, 0,004 g/cm³ de SrO y 0,004 g/cm³ de BaO. (Las concentraciones del componente reflejan concentraciones en el sustrato final calcinado).

Ejemplo 3: Pre-reformado de gas licuado de propano

La muestra catalizadora resultante se colocó dentro de un sistema reactor de laboratorio. El aire que contenía el gas de alimentación [a 2,18 litro estándar por minuto (LSPM)] y GLP comercial (grado HD-5 a 2,05 LSPM) se introdujo en el sistema ajustando el ajuste medidor de flujo de masa para cada gas, y el agua de alimentación se introdujo en el reactor por medio de una bomba de agua medidora a 8,6 cc/min. La velocidad espacial total fue 23.232 hr⁻¹. La composición de gas seco de la corriente de gas de entrada se analizó mediante un Agilent Micro GC. La composición del gas de alimentación se resumió en la Columna 1 de la Tabla 1 (esto es, los valores mostrados en la temperatura de entrada de 93 °C). Al aumentar la temperatura de entrada del reactor a 227 °C, el gas de propileno en la corriente de alimentación se convirtió selectivamente en el producto, y la composición de este producto se resumió en la Columna 2 de la Tabla 1.

El test se realizó con un Catalizador A (preparado en el Ejemplo 1) a cuatro temperaturas diferentes de gas de entrada: 93 °C, 227 °C, 365 °C y 514 °C. Las proporciones O₂/C de los ciclos del test se ajustaron para que fueran 0,079, mientras que las proporciones H₂O/C se fijaron en 4,0. Las temperaturas de entrada y salida, las composiciones de gas seco y las conversiones porcentuales fueron como las expuestas en la Tabla 1.

Como puede verse en la Tabla 1, la conversión de propileno fue la más elevada a una temperatura de entrada de 227 °C. A temperaturas de entrada más altas, la conversión de propileno fue significativamente inferior debido a la formación de propileno de la deshidrogenación de propano. A una temperatura de 514 °C, la conversión de propano fue aparente.

Tabla 1

5	Temp. Entr (° C)	93	227			365			514		
	Temp Salida (° C)	95	450			549			618		
10	Gas	Gas seco (%)	Gas (%)	seco	% Conv.	Gas (%)	seco	% Conv.	Gas (%)	seco	% Conv.
15	H ₂		1,322			2,557			16,320		
	O ₂	11,199	0,000			0,000			0,000		
	N ₂	45,664	47,016			46,376			39,695		
	CH ₄	0,049	0,046			0,033			0,074		
20	CO	0,000	0,377			1,977			7,051		
	CO ₂	0,026	7,863			6,964			5,590		
	C ₂ H ₄	0,008	0,019	-137,5		0,014	-75,0		0,096	(1.100,000)	
	C ₂ H ₆	2,046	2,179	-6,5		2,066	-1,0		1,596	21,994	
25	C ₃ H ₈	43,406	46,096	-6,2		46,197	-6,4		35,867	17,369	
	C ₃ H ₆	2,204	0,487	77,9		0,811	63,2		1,467	33,439	
	i-C ₄ H ₁₀	0,044	0,010	77,3		0,016	63,6		0,029	34,091	
30	n-C ₄ H ₁₀	0,097	0,104	-7,2		0,105	-8,2		0,081	16,495	

Se realizó un test similar con el Catalizador B (preparado en el Ejemplo 2) a cinco temperaturas diferentes de gas de entrada: 104 °C, 192 °C, 318 °C, 497 °C y 606 °C. Las proporciones O₂/C de los ciclos del test se ajustaron para que fueran 0,081, mientras que las proporciones H₂O/C se fijaron en 4,0.

La velocidad espacial de la corriente de gas de entrada fue 23.232,32 hr⁻¹. Las composiciones de gas seco fueron como las expuestas en la Tabla 2 a 104 °C. Las temperaturas de entrada, las composiciones de gas seco y las conversiones porcentuales fueron como las expuestas en la Tabla 2.

Como puede verse en la Tabla 2, la conversión del componente de propileno fue la más elevada a una temperatura de entrada de 192 °C. A temperaturas de entrada más altas, la conversión de propileno fue significativamente inferior. En los ensayos realizados con las temperaturas de entrada más elevadas, fue aparente que la conversión de propano ocurrió a un alcance más significativo.

Tabla 2

5	Temp.	104			192			318			497			606	
	Entr. (° C)														
10	Temp	95			450			549			618			631	
	Salida (° C)														
15	Gas	Gas	seco	Gas	seco	% Conv.	Gas	seco	% Conv.	Gas	seco	% Conv.	Gas	% Conv.	
		(%)		(%)			(%)			(%)			seco (%)		
20	H ₂			6,04			2,70			17,33			25,54		
	O ₂	11,77		0,00			0,00			0,00			0,00		
	N ₂	44,92		45,05			46,33			38,71			32,65		
	CH ₄	0,00		0,00			0,00			0,03			1,32		
	CO	0,00		0,00			3,15			8,26			11,40		
25	CO ₂	0,03		9,05			6,13			4,98			4,60		
	C2H ₄	0,01		0,02			0,03			0,17			0,59		
	C ₂ H ₆	2,06		2,07			2,09			1,62			1,39		
	C ₃ H ₈	44,47		43,96			44,81			33,42			25,59		
30	C ₃ H ₆	2,23		0,17		92,47	0,81		63,45	1,44		35,32	1,36	38,76	
	i-C ₄ H ₁₀	0,10		0,10			0,10			0,07			0,06		
	n-C ₄ H ₁₀	0,00		0,00			0,00			0,00			0,00		

Mientras esta invención se ha descrito con énfasis en realizaciones preferentes, para aquellos expertos en la técnica será obvio que pueden usarse variaciones en los dispositivos y métodos preferentes y que se pretende que la invención pueda practicarse de otra manera a la descrita aquí específicamente. Por consiguiente, esta invención incluye todas las modificaciones incluidas en el alcance de la invención como se describe en las reivindicaciones a continuación.

REIVINDICACIONES

1. Un método para generar un reformado rico en hidrógeno a partir de una corriente de alimentación de hidrocarburo que comprende olefinas y alcanos, que comprende:

pre-calentar una corriente de gas de entrada que comprende una corriente de gas que contiene oxígeno y una corriente de alimentación de hidrocarburo a una temperatura de 180 °C a 300 °C, donde la proporción O_2/C de la corriente de gas de entrada es desde aproximadamente 0,02 a 0,15;

contactar la corriente de gas de entrada pre-calentada con un catalizador de oxidación parcial tolerante al azufre que comprende uno o más componentes metálicos del grupo platino para formar una corriente de gas pre-reformada, donde una temperatura de la corriente de gas pre-reformada se mantiene por debajo de 400 °C y uno o más componentes del grupo platino se seleccionan del grupo consistente en metales del grupo platino, platino, paladio, rodio, iridio, osmio, rutenio y óxidos de los mismos; y

someter a la corriente de gas pre-reformada a un proceso de reformado para formar el reformado rico en hidrógeno.

2. El método de la reivindicación 1, donde la corriente de gas pre-reformada contacta con el catalizador de oxidación parcial tolerante al azufre a una velocidad espacial de al menos 10.000 hr^{-1} .

3. El método de la reivindicación 1, donde la corriente de gas de entrada se pre-calienta a una temperatura de 180 °C a 250 °C.

4. El método de la reivindicación 1, donde el proceso de reformado es un proceso de reformado de vapor, proceso de oxidación parcial catalítico o proceso de reformado auto-térmico.

5. El método de la reivindicación 1, donde la corriente de gas de entrada comprende además vapor.

6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 4 ó 5, donde la corriente de alimentación de hidrocarburo comprende propileno y propano y la corriente de gas de entrada se pre-calienta a una temperatura de 180 °C a 250 °C.

7. El método de la reivindicación 6, donde la corriente de gas pre-reformada comprende una concentración de propileno que es al menos 50% menor que la concentración de propano de la corriente de alimentación de hidrocarburo.

Fig. 1

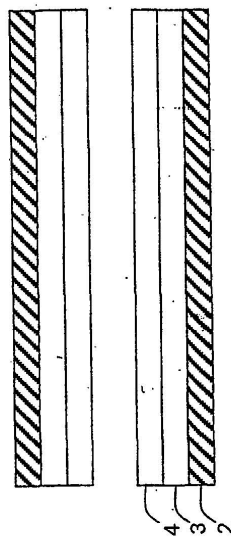


Fig. 2

