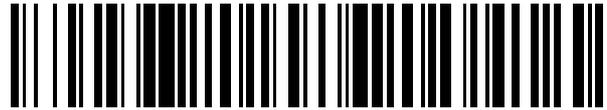


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 549 382**

51 Int. Cl.:

C01B 3/16 (2006.01)
C01B 3/48 (2006.01)
B01J 23/00 (2006.01)
B01J 23/06 (2006.01)
B01J 23/80 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.06.2009 E 09772087 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.08.2015 EP 2300359**

54 Título: **Procedimiento para hacer funcionar un reactor HTS**

30 Prioridad:

03.07.2008 DK 200800935

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

27.10.2015

73 Titular/es:

HALDOR TOPSØE A/S (100.0%)
Haldor Topsøes Allé 1
2800 Kgs. Lyngby, DK

72 Inventor/es:

SCHIØDT, NIELS CHRISTIAN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 549 382 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

Procedimiento para hacer funcionar un reactor HTS.

5 La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento mejorado para la producción de hidrógeno por la reacción de recursos carbonosos con vapor y/u oxígeno. En particular, la invención proporciona un método para realizar la reacción de alto desplazamiento de gas de agua en un gas de síntesis con un contenido reducido de vapor. La invención también se refiere al uso de un catalizador que contiene óxidos de cinc y aluminio junto con uno o más activadores en un reactor de desplazamiento de alta temperatura (HTS, por sus siglas en inglés) que opera en condiciones en las que el gas de síntesis que entra al reactor presenta un intervalo específico de relación molar oxígeno a carbono (relación O/C) de 1,69 a 2,25. Los activadores se seleccionan de: Na, K, Rb, Cs y mezclas de los mismos.

10 La producción de hidrógeno a partir de gas natural, petróleo, carbón, coque, nafta y otros recursos carbonosos se realiza típicamente por reformado con vapor, reformado auto-térmico o reacciones de gasificación. En cualquiera de estas reacciones se produce una corriente de gas de síntesis (sintegas). El sintegas contiene hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, agua y a veces nitrógeno como los principales componentes. Para disminuir el contenido en CO del gas y maximizar el rendimiento de hidrógeno es habitual convertir el gas de síntesis además mediante la reacción de desplazamiento de gas de agua $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$.

15 Para que transcurra esta reacción a una velocidad factible el sintegas se convierte sobre un catalizador adecuado en un reactor. La reacción de desplazamiento de gas de agua es una reacción exotérmica, limitada de equilibrio. El rendimiento en hidrógeno se puede optimizar por lo tanto realizando la reacción en dos reactores adiabáticos separados con enfriamiento entre fases. El primero de estos reactores se diseña comúnmente como un reactor de desplazamiento de alta temperatura (HTS) que contiene un catalizador de desplazamiento de alta temperatura y el segundo como un reactor de desplazamiento de baja temperatura (LTS, por sus siglas en inglés) que contiene un catalizador de desplazamiento de baja temperatura. Se diseñan algunas plantas industriales con un reactor de desplazamiento de alta temperatura sólo.

20 Un gas de síntesis siempre tendrá algún potencial para la formación de hidrocarburos especialmente metano por la reacción $\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Esta reacción de metanación consume hidrógeno y su resistencia en los reactores de desplazamiento debe ser suprimida. En la práctica industrial actual esta reacción se suprime por la elección apropiada de las condiciones de reacción. El catalizador de desplazamiento de alta temperatura (HTS) del estado de la técnica se basa en óxidos de hierro y cromo con o sin activadores. Este catalizador limita las condiciones de funcionamiento puesto que debe haber presente un cierto excedente de vapor relativo a la estequiometría de la reacción de desplazamiento para mantener una selectividad suficientemente alta del catalizador para la reacción de desplazamiento de gas de agua de alta temperatura en relación a la formación de hidrocarburos. Este excedente de vapor se inyecta típicamente aguas arriba del reactor de desplazamiento de alta temperatura y produce un coste adicional para el funcionamiento de la planta. Esto es así debido a que se requiere energía para evaporar agua líquida y calentar el vapor así formado a la temperatura de reacción.

25 La solicitud de patente japonesa JP 2004-321924 (JP 2004321924A) describe un catalizador de cobre-metal alcalino para la reacción de desplazamiento de gas de agua soportado sobre óxidos de cinc-aluminio. El cobre es el catalizador activo, mientras que el óxido de zinc-aluminio actúa sólo como el portador. Se ensayó el catalizador a 400 °C y a presión atmosférica correspondiendo probablemente a condiciones en la industria del automóvil pero fuera de los intervalos de operación de HTS industrial de 2,3-6,5 MPa. Se dice que el gas tratado contiene 9 % en vol de CO_2 , 31 % en vol de N_2 , 23 % en vol de H_2O y 8 % en vol. de CO.

30 En el artículo "Higher alcohol synthesis reaction study using K-promoted ZnO catalysts III" [G. B. Hoflund, W. S. Epling y D. M. Minahan Catalysis Letters Vol 45 (1.997) págs. 135-138] los autores encuentran que un catalizador de óxido de cinc produce cantidades significativas de hidrocarburos a partir de un gas de síntesis a temperaturas y presiones elevadas. Los autores encontraron que aunque la promoción de K inhibe algo la formación de hidrocarburos no se podían suprimir completamente.

35 La solicitud de patente francesa FR 2 567 866 describe el uso de un catalizador de desplazamiento de gas de agua que comprende cobre y/o paladio soportado sobre una espinela ($\text{Zn Al}_2\text{O}_4$).

40 La presente invención proporciona un procedimiento para reducir el exceso de agua usado en reactores de desplazamiento de alta temperatura (HTS) para la producción de hidrógeno reduciendo así los costes de operación y energía relacionados con la evaporación y calentamiento del vapor.

45 La presente invención proporciona un procedimiento de desplazamiento de alta temperatura de un gas de síntesis que permite el funcionamiento a relaciones molares vapor a carbono bajas (relación S/C) – o relaciones molares vapor a gas seco bajas de manera equivalente (relación S/G) o relaciones molares oxígeno a carbono bajas (relación O/C) - en dicho gas de síntesis mientras al mismo tiempo se suprime la formación de subproducto hidrocarbonado, en particular formación de metano.

50 Así, se ha encontrado sorprendentemente que el excedente de vapor se puede reducir enormemente sin producir

excesiva formación de hidrocarburo y sin acumular presión en el reactor de desplazamiento de alta temperatura usando catalizadores a base de óxido de cinc-aluminio activados. Usando un catalizador de espinela de cinc en vez de un catalizador a base de óxido de hierro se evita la formación de hidrocarburos que seguiría normalmente del funcionamiento con cantidades reducidas de vapor en el gas de síntesis.

- 5 Se debería observar que la relación S/C y la relación S/G son parámetros que cambiarán durante la conversión y así en el reactor, puesto que el vapor es un agente reaccionante en la reacción de desplazamiento de gas de agua. Por el contrario, la relación O/C no cambia durante la conversión. Se define como relación O/C = $(n_{CO} + 2n_{CO_2} + n_{H_2O}) / (n_{CO} + n_{CO_2} + n_{CH_4})$ en la entrada o en cualquier punto en el reactor, donde, por ejemplo, n_{CO} es la concentración molar de CO en el gas. Se prefiere describir el potencial de reducción del gas por la relación O/C. En algunos casos se proporcionan los valores correspondientes de la relación S/G y la relación S/C del gas de entrada al reactor HTS (antes de conversión).

15 De acuerdo con esto, se proporciona un procedimiento para enriquecer un gas de síntesis en hidrógeno, conteniendo dicho gas de síntesis hidrógeno, monóxido de carbono y vapor por conversión de monóxido de carbono y vapor sobre un catalizador en el que dicho gas de síntesis presenta una relación molar oxígeno a carbono de 1,69 a 2,25 y en el que dicho catalizador contiene óxidos de cinc y aluminio junto con uno o más activadores y en el que la conversión del monóxido de carbono y vapor se realiza en condiciones de desplazamiento de alta temperatura donde el gas de síntesis presenta una temperatura de 300 °C a 900 °C y la presión es 2,3 a 6,5 MPa y en el que el catalizador comprende en su forma activa una mezcla de espinela de cinc y alúmina y óxido de cinc junto con un activador en la forma de metal alcalino seleccionado del grupo que consiste en Na, K, Rb, Cs y mezclas de los mismos, teniendo dicho catalizador una relación molar Zn/Al en el intervalo 0,5 a 1,0 y un contenido de metal alcalino en el intervalo 0,4 a 8,0 % en peso basado en el peso de catalizador oxidado.

20 Por ejemplo, una relación O/C de 1,65 corresponde a relación S/C de 0,27 en el gas de síntesis que entra al reactor de desplazamiento.

25 Por la invención es posible mantener en un reactor de desplazamiento de alta temperatura una relación entre hidrógeno producido y metano producido de por encima de 100.

30 El hallazgo de la presente invención es particularmente sorprendente a la vista del artículo anterior por G. B. Hoflund et al.: los autores encontraron por ejemplo que a 400 °C y 6,9 MPa, un catalizador de ZnO que contiene K al 1 % produjo 7 g de hidrocarburos por kg de catalizador por hora. En condiciones comparables el Catalizador A de la presente invención como se describe a continuación produjo sólo 0,16 g de metano por kg de catalizador por hora, mientras se produjeron otros hidrocarburos en cantidades por debajo del límite de detección.

35 La operación de desplazamiento de alta temperatura con bajo contenido en agua en el gas de síntesis es así posible ahora sin dar como resultado la formación no deseada de hidrocarburo tal como formación de metano. Se pueden usar así relaciones S/C menores en la sección de reformado aguas arriba del reactor HTS, aumentando significativamente de ese modo la eficacia energética de la planta y reduciendo el tamaño del equipo. En particular para plantas de amoníaco, una relación S/C menor en la sección de reformado y de ese modo en la entrada del reactor HTS se manifiesta también en consumo menor de energía durante el lavado con CO₂ en la sección de síntesis de amoníaco de la planta.

40 También se ha encontrado que la eficacia energética de una planta que comprende desplazamiento de alta temperatura, tal como una planta de hidrógeno, se mejora en particular operando con valores de relación O/C en tal intervalo específico de 1,69 a 2,25. Por eficacia energética se quiere decir el consumo de energía neta específico usado en la planta (SNEC, Gcal/1.000 Nm³ H₂) proporcionado por la cantidad de energía de la alimentación + combustible - vapor.

En otra realización de la invención el gas de síntesis presenta una relación molar de oxígeno a carbono de 1,69 a 2,00 tal como 1,97 ó 1,98.

45 Los catalizadores adecuados en particular contienen por ejemplo 34-37 % en peso de Zn y 22-26 % en peso de Al y 1-2 % en peso de activador alcalino en la forma de K.

El gas de síntesis que entra al reactor HTS contiene normalmente 5-50 % en vol., de CO, 5-50 % en vol., de CO₂, 20-60 % en vol., de H₂, 15-50 % en vol., de H₂O, 0-30 % en vol., de N₂.

Ejemplos

50 Ejemplo 1

El Catalizador A se prepara como sigue. Se preparó una disolución molar de aluminato de potasio en agua. La disolución se estabilizó con exceso de hidróxido de potasio en una relación molar uno a uno. Se preparó otra disolución disolviendo 178,5 g de nitrato de cinc hexahidratado en agua desionizada y ajustando el volumen a 1 litro. Las dos disoluciones se mezclaron juntas produciendo que se formara un precipitado. Se maduró la suspensión a 95 °C durante una hora después de lo cual se ajustó el pH a 8 por adición de ácido nítrico al 10%. Se separó por

filtración el precipitado, se lavó repetidamente con agua caliente y se secó a 100°C seguido por calcinación a 500 °C durante dos horas. Se caracterizó el polvo resultante por XRD que muestra una mezcla de $ZnAl_2O_4$ (espinela) y ZnO. El polvo se impregnó con una disolución de K_2CO_3 en agua por el método de humedad incipiente y se secó a 100°C. Se realizó análisis elemental por el método ICP y mostró que el catalizador contenía 36,1% de Zn, 25,1% de Al y 1,2% de K. La relación molar Zn/Al fue así 0,59. Se mezcló el polvo con grafito (4% p/p) y se peletizó para proporcionar comprimidos cilíndricos, 4,5 mm de diámetro por 4,5 mm de altura, densidad 2,10 g/cm³. Finalmente, los gránulos se calcinaron dos horas a 550°C.

Se ensayó el Catalizador A como sigue. El catalizador, en la cantidad 50,2 g, se cargó en un reactor tubular revestido de cobre con DI = 19 mm. El flujo de gas total fue 214 NI/h correspondiendo a un flujo de entrada de monóxido de carbono de $F(in)_{CO} = 1,32$ mol/h. La temperatura se mantuvo constante dentro de $\pm 3^\circ C$. Se calentó el reactor mediante tres calentadores eléctricos externos. Se registró la temperatura por termopares internos. La temperatura más alta observada por todo el hecho catalítico, $T_{m\acute{a}x}$, fue 395°C. Se presurizó el reactor a la presión de la reacción P en gas de síntesis. Se precalentaron sintegas (gas de síntesis), dosificado mediante un controlador de flujo másico Bruckner y vapor, dosificado mediante una bomba Knauer, y se mezclaron antes de pasar por el catalizador. La composición de gas seco fue aproximadamente 15% de CO, 10% de CO₂, 72% de H₂ y 3% de Ar. La relación molar vapor/gas (S/G) fue 0,07 correspondiendo a una relación molar de oxígeno/carbono (O/C) de 1,69. La concentración de todos los componentes se midió de manera regular en el gas tanto de entrada como de salida seco mediante un Cromatógrafo de gases Hewlett Packard calibrado a una mezcla de gases de composición conocida. Se registraron balances de masas para C, H y O y se encontró que estaban dentro de $1,00 \pm 0,03$ en todos los casos.

La Tabla 1 registra el flujo de entrada y salida de monóxido de carbono, $F(in)_{CO}$ y $F(ex)_{CO}$, el consumo de monóxido de carbono $\Delta F_{CO} = F(in)_{CO} - F(ex)_{CO}$, y los flujos de salida de metanol y metano, $F(ex)_{MeOH}$ y $F(ex)_{CH_4}$, respectivamente.

Ejemplos 2-6

Se sometió el catalizador a relaciones S/G, temperaturas y presiones, variables, y se registró la formación de metanol y metano para cada serie de condiciones. Los resultados se enumeran de la Tabla 1.

Ejemplo 7

Como un ejemplo comparativo se ensayó un catalizador de Cu/Cr/Fe (Catalizador C1 que contenía 1,5 % en peso de Cu, 6,0% de Cr, 63,5% de Fe y se conformó como comprimidos cilíndricos 6 x 6 mm) como catalizador de desplazamiento para la conversión de un gas de síntesis con una relación relativamente baja O/C de 2,25 (correspondiendo a relación S/G = 0,17). El procedimiento de ensayo fue como se describe en el Ejemplo 1 aparte de usar un reactor más pequeño con DI = 7 mm y una cantidad más pequeña de catalizador es decir 10,1 g. A pesar de la baja presión de 2,3 MPa y una baja cantidad de catalizador se observó producción de metano muy alta.

Tabla 1

Selectividad de catalizador de la invención y catalizador comparable a bajo contenido en vapor del gas												
Ej.	Catalizador	Cantidad gramo	S/G	S/C	O/C	F(in) _{CO} Mol/h	F(ex) _{CO} Mol/h	ΔF_{CO} Mol/h	F(ex) _{MeCH} Mol/h	F(ex) _{CH4} Mol/h	T _{máx} °C	P MPa
1	A	50,2	0,07	0,27	1,69	1,320	1,054	0,266	0,027	0,0010	395	6,5
2	A	50,2	0,14	0,56	1,97	1,336	0,803	0,533	0,019	0,0010	403	6,5
3	A	50,2	0,14	0,57	1,98	1,313	0,781	0,532	0,019	0,0004	402	6,5
4	A	50,2	0,17	0,85	2,25	2,655	1,460	1,195	0,008	<0,0001	412	6,5
5	A	50,2	0,60	2,41	3,81	0,672	0,113	0,559	<0,001	<0,0001	406	2,3
6	A	50,2	0,00	0,00	1,39	0,671	0,693	-0,022	*NM	0,0016	387	6,5
7	CI	10,1	0,17	0,85	2,25	0,428	0,175	0,253	*NM	0,14	410	2,3

*NM = No Medido

Ejemplos 8-11

Se prepararon catalizadores con diversos activadores por impregnación del polvo de $ZnAl_2O_4/ZnO$ descrito en el Ejemplo 1 con disoluciones acuosas de sales de cobre y/o potasio por el método de humedad incipiente. En el caso de cobre se usó la sal de nitrato, mientras en el caso de potasio, se usó carbonato de potasio. Se secó el polvo resultante, se calcinó, se mezcló con grafito y se conformó como comprimidos como se describe en el Ejemplo 1. También se prepararon los catalizadores activadores por coprecipitación del activador junto con cinc y alúmina. La Tabla 2 enumera las composiciones por % en peso de los catalizadores A, B y D de la presente invención. El catalizador D contiene menos de 500 ppm de K.

Los catalizadores A, B y D se conformaron como comprimidos cilíndricos de 4,5 mm de diámetro x 6 mm de alto. El procedimiento de ensayo fue como sigue. El catalizador, en una cantidad de 1-3 g, se cargó en un reactor tubular revestido de cobre con DI = 5,4 mm de tal manera que se separaron los gránulos entre sí por una esfera de 5 mm de diámetro de alúmina calcinada a muerte. Se calentó el reactor mediante un dispositivo de calentamiento externo a la temperatura de reacción que fue $T = 391^\circ\text{C}$. La temperatura se mantuvo constante dentro de $\pm 3^\circ\text{C}$. El reactor fue presurizado a la presión de reacción de $P = 2,5 \text{ MPa}$ en gas de síntesis. Se precalentaron sintegas, dosificado mediante un controlador de flujo másico Bruckner y vapor, dosificado mediante una bomba Knauer, y se mezclaron antes hacerlos pasar sobre el catalizador. Se ajustó el flujo total para obtener una velocidad espacial másica (SV) próxima a 50.000 NI/kg/h. Con una carga de catalizador de 2 g esto corresponde a un flujo de $F = 100 \text{ NI/h}$. La composición en volumen de sintegas fue típicamente 10,2% de CO, 6,8% de CO_2 , 33,8% de H_2O , 47,2% de H_2 y 2,0% de Ar correspondiendo a una relación S/G de 0,51. El Ar se usó como patrón interno. La concentración de todos los componentes se midió de manera regular en el gas tanto de entrada como de salida seco mediante un Cromatógrafo de Gases Hewlett Packard que había sido calibrado hacia una mezcla de gases de composición conocida. Se registraron los balances de masas para C, H y O y se encontró que estaban dentro de $1,00 \pm 0,03$ en todos los casos. En todos los casos se hizo funcionar el catalizador 60 horas en las condiciones especificadas antes de que se registrara la velocidad.

Tabla 2

Veloc. conversión de CO sobre catalizadores de la invención a 2,5 MPa, $391 \pm 3^\circ\text{C}$, S/G = 0,51							
Ejemplo	Catalizador	% Zn	% Al	% K*	% Cu	SV NI/kg/h	Veloc. Mol/kg/h
8	A	36,1	25,1	1,2	-	54000	54
9	B	35,5	25,1	1,2	5,0	49200	75
11	D	38,6	22,9	-	-	71400	22

*Catalizadores no impregnados con K_2CO_3 contienen K residual que es menor que 500 ppm.

La Tabla 2 enumera la actividad de los catalizadores A, B y D mostrando el efecto de los diversos activadores. Después de registrar la velocidad de conversión de CO en el gas húmedo, se redujo el flujo de vapor a cero al tiempo que se mantenía la temperatura y la presión sobre el reactor. En todos los casos la formación de metano estuvo por debajo de 0,1 g por kg de catalizador por hora.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para enriquecer un gas de síntesis en hidrógeno, conteniendo dicho gas de síntesis hidrógeno, monóxido de carbono y vapor por conversión de monóxido de carbono y vapor sobre un catalizador donde dicho gas de síntesis tiene una relación molar de oxígeno a carbono de 1,69 a 2,25 y en el que dicho catalizador contiene óxidos de cinc y aluminio junto con uno o más activadores y en el que la conversión del monóxido de carbono y vapor se realiza bajo condiciones de desplazamiento de temperatura alta donde el gas de síntesis tiene una temperatura de 300°C a 400°C y la presión es 2,3 a 6,5 MPa y en el que el catalizador comprende en su forma activa una mezcla de espinela de cinc y alúmina y óxido de cinc junto con un activador en la forma de un metal alcalino seleccionado del grupo que consiste en Na, K, Rb, Cs y mezclas de los mismos, teniendo dicho catalizador una relación molar Zn/Al en el intervalo 0,5 a 1,0 y un contenido de metal alcalino en el intervalo 0,4 a 8,0% en peso basado en el peso de catalizador oxidado.