

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 606 527**

51 Int. Cl.:

C01B 3/38 (2006.01)

B01J 8/00 (2006.01)

B01J 8/06 (2006.01)

C01B 3/48 (2006.01)

H01M 8/0612 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.10.2007 PCT/US2007/022589**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.04.2009 WO09054830**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.10.2007 E 07861502 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.09.2016 EP 2212959**

54 Título: **Generación reducida de amonio en el catalizador níquel de un reformador**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.03.2017

73 Titular/es:

**DOOSAN FUEL CELL AMERICA, INC. (100.0%)
400 Perimeter Center, Terrace, Suite 750
Atlanta, GA 30346, US**

72 Inventor/es:

PRESTON, JOHN, L.

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 606 527 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

Generación reducida de amonio en el catalizador níquel de un reformador.

5 Campo técnico

Un reformador que produce gas reformado que contiene hidrógeno, tal como para la utilización en una central energética de celda de combustible, procedente de materia prima de gas natural con un elevado contenido de nitrógeno, produce sólo cantidades reducidas de amonio debido a las gradaciones del contenido de níquel del lecho de catalizador como función de la posición en el lecho de catalizador y, por lo tanto, de temperatura de la reacción.

Antecedentes de la técnica

Las fuentes de gas natural de diversas regiones del mundo presentan un contenido de nitrógeno diferente. El reformado del gas natural para proporcionar un gas reformado rico en hidrógeno para la utilización, por ejemplo, en una central energética de celda de combustible debe llevarse a cabo con relativa eficiencia. Un catalizador relativamente económico y eficaz para convertir los hidrocarburos en el gas natural en un gas reformado rico en hidrógeno es el níquel. Sin embargo, los catalizadores de níquel estimulan una reacción secundaria no deseable, que combina el hidrógeno del producto con el nitrógeno presente en el gas natural, formando amonio: $0,5 N_2 + 1,5 H_2 = NH_3$. El amonio reacciones tanto con las celdas de combustible de ácido fosfórico como con las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico, provocando una degradación sustancial del rendimiento de la celda de combustible. El problema resulta suficientemente serio para requerir la utilización de lavadores de amonio entre el reformador y la central energética de celda de combustible en algunos casos.

Aunque el rodio estimula la producción de un reformado rico en hidrógeno sin producir amonio, el coste del rodio resulta excesivo, siendo actualmente de muchos miles de dólares estadounidenses por cada onza.

El documento US 3.467.506 A da a conocer un procedimiento para el reformado catalítico de hidrocarburos del petróleo líquido con vapor bajo una presión elevada en dos etapas. En la primera etapa, se utiliza un catalizador polimetálico que incluye níquel, y en la segunda etapa se utiliza un catalizador con un contenido de níquel bajo. El catalizador polimetálico de la primera etapa es específico para la reacción formadora de metano y el segundo catalizador es un catalizado convencional para el reformado del gas natural con vapor.

El documento US 2007/0227070 A1 da a conocer un reformador de oxidación parcial catalítica para producir combustible para celdas de combustible. El sistema reformador en etapas comprende una primera etapa que incluye un catalizador de níquel y etapas adicionales, incluyendo catalizadores de metal noble. La carga de metal noble es diferente en etapas sucesivas, mientras que únicamente hay una etapa, es decir, la primera etapa, que comprenda un catalizador de níquel.

El documento US 1.957.743 A da a conocer un procedimiento para producir gases que contienen hidrógeno, que comprende someter a un gas que comprende hidrocarburos gaseosos a una combustión incompleta, añadir vapor y después eliminar sustancialmente los hidrocarburos contenidos en los gases haciendo pasar la mezcla sucesivamente por dos catalizador diferentes, de entre los cuales el segundo presenta una actividad más elevada que el primero. Ambos catalizadores pueden contener níquel como material catalíticamente activo.

El documento GB 1 195 428 A da a conocer un procedimiento para la producción de gas de síntesis mediante el craqueo catalítico de hidrocarburos con un número de carbonos entre C_2 y C_{30} utilizando vapor, en el que el craqueo se lleva a cabo en dos etapas sucesivas. En la primera etapa, se prepara un gas rico en metano en presencia de un catalizador que contiene 25% a 55% en peso de níquel y/o cobalto, y el gas producido en la primera etapa se craquea en la segunda etapa formando un gas rico en hidrógeno en presencia de un catalizador que contiene 15% a 55% en peso de níquel y/o cobalto.

El documento US 3.312.634 A da a conocer un procedimiento para el reformado con vapor catalítico de una nafta normalmente líquida, que comprende vaporizar la nafta líquida, combinar la nafta vaporizada con vapor y aire precalentado, y poner en contacto el flujo de procedimiento mixto resultante con un primer lecho de catalizador que consiste por completo de partículas de níquel metálico sin portador y después con un segundo lecho de catalizador que comprende el catalizador de reformado de hidrocarburos activo, por ejemplo óxido de níquel sobre un portador adecuado. El gas de síntesis obtenido mediante este procedimiento está destinado a la fabricación de amonio.

El documento WO 2005/099885 A1 da a conocer un procedimiento para generar hidrógeno mediante reformado con vapor de gas hidrocarburo. El procedimiento utiliza una pluralidad de catalizadores en una cámara de reacción para formar un medio catalizador en etapas, comprendiendo el medio catalizador en etapas una serie de regiones diferentes, comprendiendo cada zona un catalizador diferente o una combinación de los mismos. Un primer catalizador ejemplar comprende entre 1% y 15% de níquel, y un segundo catalizador ejemplar comprende entre 15% y 25% de níquel.

Sumario

El objeto de la presente invención es un procedimiento de reformado con vapor de gas natural según se reivindica en la reivindicación 1, y un reformador con vapor según se reivindica en la reivindicación 3. Las formas de realización de la invención se reivindican en las reivindicaciones dependientes respectivas.

Es conocido que la tasa de producción de amonio a partir de hidrógeno y nitrógeno en presencia de un catalizador níquel se incrementa significativamente con la temperatura, siendo sólo nominal a temperaturas del reformado más bajas, tales como del orden de 700°F (370°C) y siendo extensa a temperaturas de 1.000°F (540°C)-1.300°F (700°C). Se aprecia además que la tasa de producción de amonio resulta directamente afectada por el área de níquel en el lecho de catalizador, que típicamente está formada de níquel dispensado sobre un lecho de pastillas ("pellets") de alúmina: los lechos catalíticos con menos de 10% de níquel, incluso a temperaturas más altas que las indicadas anteriormente, no producen una cantidad prohibitiva de amonio, mientras que los lechos de catalizador níquel con 10% a 25% de níquel no producen cantidades prohibitivas de amonio a menos de aproximadamente 800°F (430°C).

Las partes del reformador próximas a la entrada, en donde la temperatura es relativamente baja, presentan un contenido de níquel más elevado, y las partes del reformado que se encuentran a mayores distancias de la entrada, y por lo tanto a temperaturas más elevadas, presentan catalizadores con un contenido de níquel más bajo. Además, para extraer el máximo de hidrógeno con la mínima producción de amonio, puede utilizarse una pequeña cantidad de rodio en proximidad a la salida del reformador. En un ejemplo, un reformador se divide en tres porciones, una porción de entrada con un catalizador de níquel que presenta entre aproximadamente 10% y aproximadamente 25% de níquel; una parte intermedia con un catalizador de níquel con un contenido de níquel inferior a aproximadamente 10%, y una parte de salida con un contenido relativamente bajo de rodio. La disposición puede modificarse disponiendo porciones adicionales, estableciendo de esta manera gradaciones más pequeñas de contenido de níquel en porciones sucesivas del reformador extendiéndose desde la entrada del mismo.

Otras variaciones se pondrán de manifiesto a partir de la descripción detallada siguiente de las formas de realización ejemplificativas, tal como se ilustra en los dibujos adjuntos.

Breve descripción de los dibujos

la figura 1 es un diagrama de bloques ejemplificativo simplificado de un sistema que utiliza un reformador para proporcionar hidrógeno a una central energética de celda de combustible en la que pueden reformarse materias primas de gas natural con un elevado contenido de nitrógeno sin excesiva producción de amonio.

la figura 2 es una sección parcial de un tubo ejemplificativo, una pluralidad de los cuales puede utilizarse en el reformador de la figura 1.

la figura 3 es un dibujo lineal simplificado del tubo de la figura 2, que ilustra una forma de realización ejemplificativa de un reformador con catalizador níquel que produce sólo cantidades bajas de amonio.

Modo o modos de puesta en práctica

En la figura 1, un sistema ejemplar 9 para proporcionar hidrógeno a la entrada 10 del ánodo 11 de una pila de celdas de combustible 12, incluye un reformador con vapor 14 que no genera un exceso de amonio, aunque utiliza catalizadores de níquel y puede reformar gas natural 15 con un elevado contenido de nitrógeno.

La salida 17 de los ánodos de la celda de combustible se encuentra conectada mediante un conducto adecuado 19 a la entrada 20 del quemador 22 que proporciona calor al reformador con vapor 14. La salida 25 del quemador 22 se encuentra conectada a un condensador 26 que enfría el escape del quemador (típicamente con un líquido refrigerante auxiliar que a su vez se enfría mediante un ventilador utilizando aire ambiental) para eliminar mediante condensación la humedad de los gases de escape, liberando el gas seco en la salida 27 del condensador al medio ambiente 28. El agua condensada del escape del quemador se proporciona a un conducto 32 que la lleva a un depósito 33.

El vapor para el reformador con vapor 14 se proporciona por un conducto 35 desde la salida de vapor 36 de un separador/acumulador 37, que puede comprender un tambor de expansión. La entrada al acumulador 37 es un refrigerante caliente en dos fases en un conducto 39 desde la salida 40 de los refrigerantes 42 en la pila de celdas de combustible 12. La entrada 44 a los refrigerantes se conecta a un conducto 47 a una bomba de refrigerante 48 que se encuentra conectada mediante un conducto 50 a una salida de líquido 52 del acumulador 37. El nivel de líquido en el acumulador 37 se monitoriza para controlar una bomba de condensado 55 que se encuentra conectada mediante un conducto 56 a una salida 59 del depósito de condensado 33. En el caso de que el nivel de líquido en el acumulador 37 sea excesivamente bajo, la bomba 55 se hace funcionar de manera que se añada condensado al flujo de refrigerante en el conducto 50, en la entrada a la bomba 48.

65

El reformado generado en el reformador 14 se proporciona mediante un conducto 60 a un convertidor de cambios 62 de manera que proporcione un reformado con un contenido de hidrógeno incrementado a la salida del mismo 63. El reformado rico en hidrógeno se aplica mediante un conducto 66 a la salida 10 de los ánodos 11 en la pila de celdas de combustible 12.

5 El reformador por vapor 14 puede comprender típicamente cierto número (tal como entre 15 y 40) de tubos verticales delgados que presentan lechos catalíticos dentro de los mismos. En una forma, la alimentación se aplica a los lechos catalíticos desde el fondo de los tubos, produciéndose el flujo hacia arriba a través del lecho de catalizador y retornando después el flujo de reformado en una cámara coaxial contigua que permite la regeneración del calor liberado en el procedimiento, de manera que también se proporcione calor para fomentar el procedimiento.

10 En la figura 2, el extremo superior 77 de uno de dichos tubos 75, mostrado de manera más simple en la figura 3, cierra una cámara de reacción exterior 78 que presenta capas de catalizadores: níquel, con una concentración de entre aproximadamente 10% y aproximadamente 25% en una primera etapa 80; níquel, con una concentración inferior a aproximadamente 10% en una segunda etapa 81, y rodio, en la concentración mínima que proporcionará el resultado deseado (típicamente de aproximadamente 2% o inferior), en una tercera etapa 82.

15 El tubo 75 presenta además una cámara cilíndrica interna de retorno del reformado 85, coaxial respecto a la primera cámara catalítica 78. El extremo superior del tubo 75 está configurado para permitir el paso de gas reformado hacia arriba por un espacio 88 en la parte superior del catalizador de rodio 89, a través de un tamiz o malla de alambre 90, hacia abajo por un tubo de transición 100 y después hacia arriba hacia el interior de una cámara troncocónica 105 y después hacia abajo, hacia el interior de la cámara 85.

20 A temperaturas más altas, la reacción de reformado tiene lugar muy rápidamente a medida que la materia prima fluye sobre las superficies externas de las pastillas de alúmina semiporosas de catalizador. Cualquier catalizador dispuesto sobre las superficies internas (por ejemplo superficies de poros) constituirá una pérdida de catalizador y, por lo tanto, una pérdida de dinero. En el caso de los catalizadores de níquel, de reformado de gas natural que contiene nitrógeno, la presencia de catalizadores sobre las superficies internas también incrementará la producción no deseada de amonio, no produciendo el reformado deseado. en el caso de catalizadores de metal noble, tal como rodio, la presencia de catalizadores sobre las superficies internas de las pastillas es simplemente una pérdida de dinero. Por lo tanto, siempre que resulte posible deberían utilizarse pastillas con catalizadores dispuestos únicamente sobre las superficies externas de las pastillas. Dichas pastillas catalizadas se encuentran disponibles en el mercado a partir de Johnson Matthey, fabricados mediante un procedimiento registrado desconocido para el solicitante.

25 Tras la estabilización de la operación, la temperatura en la entrada puede ser de entre 600°F (315°C) y 700°F (370°C), la temperatura a medio camino del tubo puede ser del orden de 900°F (480°C) y la temperatura al salir el gas del catalizador en el espacio 88 puede ser de entre aproximadamente 1.200°F (650°C) y aproximadamente 1.300°F (700°C).

30 En las figuras 2 y 3, se representa un tubo reformador por vapor ejemplar con tres etapas, la totalidad de las cuales presenta la misma longitud. Sin embargo, pueden introducirse variaciones de la disposición, que en el caso general es la provisión de un contenido de nitrógeno decreciente a lo largo del flujo de materia prima. Esto implica un contenido de níquel decreciente como función del incremento de la temperatura, el cual en el ejemplo proporcionado no crece gradualmente sino que varía en una función escalonada ya que sólo están previstas dos etapas de catalizadores de níquel. Pueden utilizarse dos o más etapas de catalizador níquel con o sin la etapa de catalizador rodio.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de reforma por vapor del gas natural que comprende gas natural fluyente desde una entrada a través de un lecho de catalizador formado por un catalizador sobre pastillas de alúmina, en el que el catalizador es el níquel y la concentración de níquel en el lecho de catalizador disminuye en etapas discretas con la distancia desde dicha entrada,
- 10 estando caracterizado el procedimiento por que presenta gas natural fluyente a través de una primera etapa que presenta una concentración de níquel de entre 10% y 25% y a través de una segunda etapa que presenta una concentración de níquel superior a cero % pero inferior a 10%.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado además por que presenta gas natural fluyente a través de una tercera etapa que contiene rodio.
- 20 3. Reformador por vapor que presenta una entrada y un lecho de catalizador formado por un catalizador sobre pastillas de alúmina, en el que el catalizador es el níquel y la concentración de níquel en el lecho de catalizador disminuye en etapas discretas con la distancia desde dicha entrada, caracterizado por que la concentración de níquel de una primera etapa es de entre 10% y 25%, y la concentración de níquel de una segunda etapa es superior a cero % pero inferior a 10%.
- 25 4. Reformador por vapor según la reivindicación 3, caracterizado además por que están previstas únicamente dos etapas de catalizador níquel.
5. Reformador por vapor según la reivindicación 3, caracterizado además por que dicho lecho de catalizador incluye una etapa que presenta un catalizador adicional diferente del níquel.
- 30 6. Reformador por vapor según la reivindicación 5, caracterizado además por que dicho catalizador adicional es el rodio.
7. Reformador por vapor según la reivindicación 5, caracterizado además por que dicho catalizador adicional es el más alejado de dicha entrada.

FIG.1
Técnica anterior

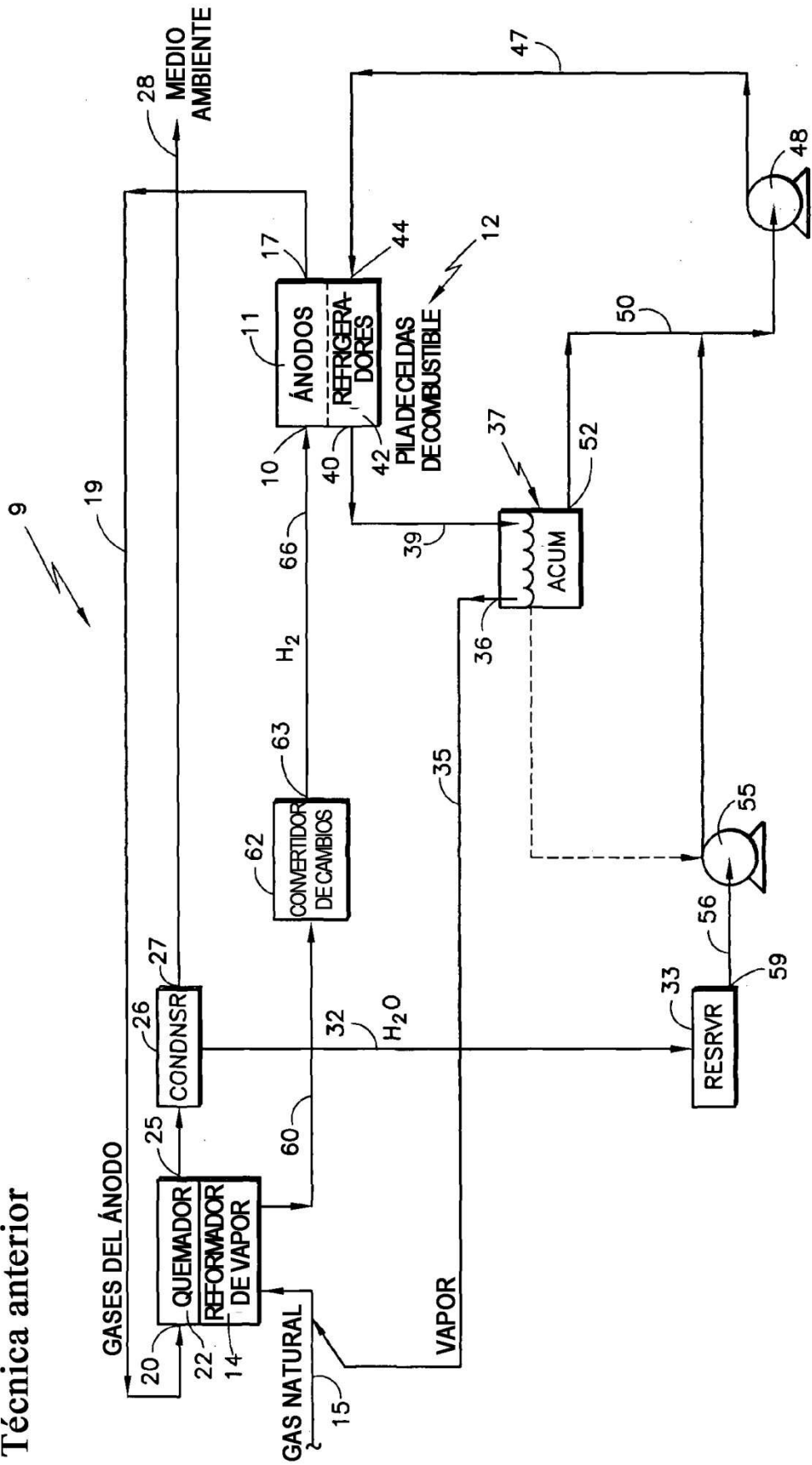


FIG.2

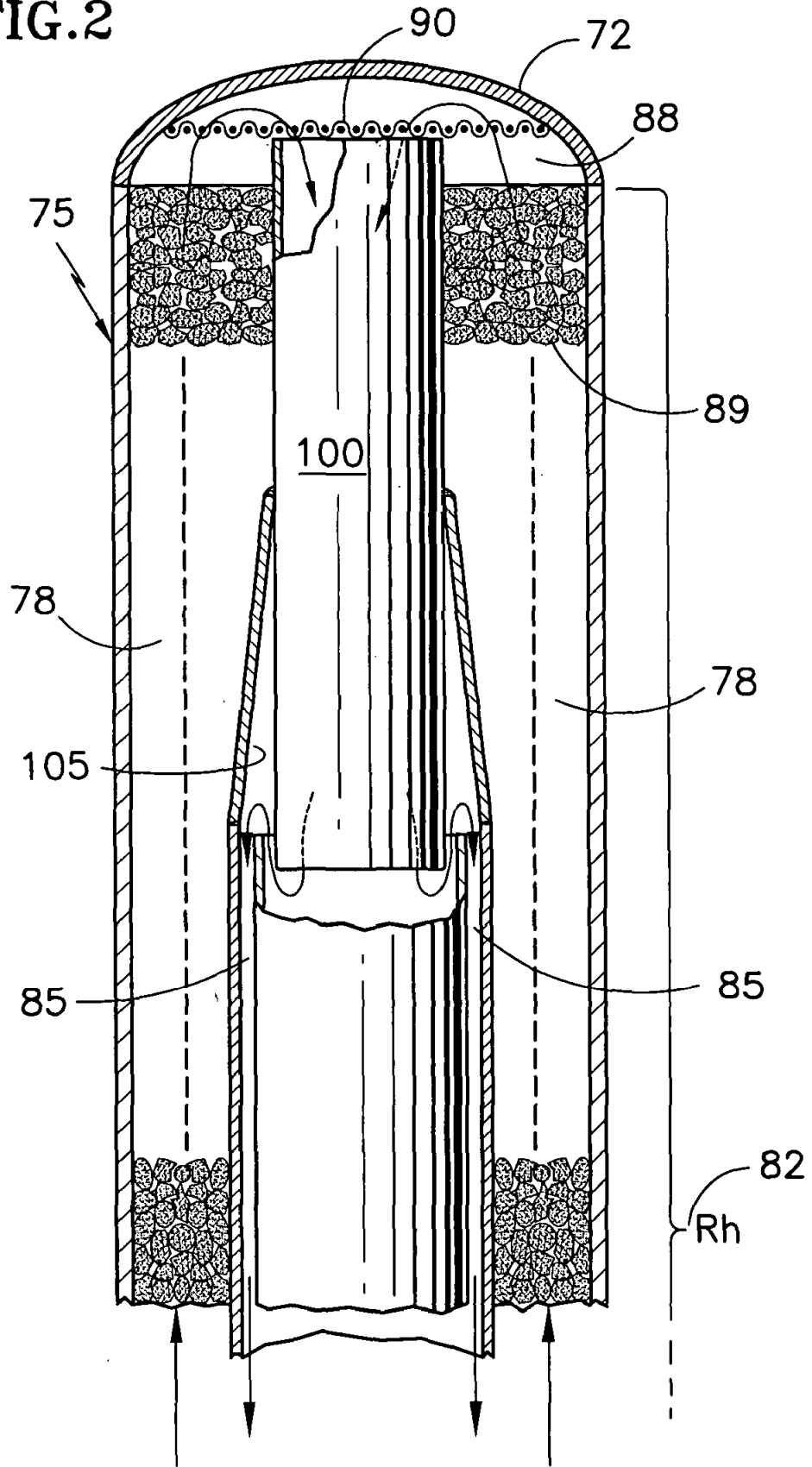


FIG.3

