

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 728 916**

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)
B01J 37/02 (2006.01)
B01J 23/10 (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.06.2009 E 15166788 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2019 EP 2924002**

54 Título: **Procedimiento para hacer funcionar un reactor HTS con relación molar O/C baja**

30 Prioridad:

03.07.2008 DK 200800935

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

29.10.2019

73 Titular/es:

**HALDOR TOPSØE A/S (100.0%)
Nymøllevej 55
2800 Kgs. Lyngby, DK**

72 Inventor/es:

SCHIØDT, NIELS CHRISTIAN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 728 916 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 con relación molar O/C baja

La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la producción de hidrógeno por la reacción de fuentes carbonosas con vapor y/u oxígeno. En particular, la invención proporciona un método para llevar a cabo la reacción de alto desplazamiento del gas del agua en un gas de síntesis con un contenido reducido de vapor.

La producción de hidrógeno a partir de gas natural, petróleo, carbón, coque, nafta y otras fuentes carbonosas se lleva a cabo usualmente por reformado con vapor, reformado autotérmico o reacciones de gasificación. En cualquiera de estas reacciones se produce una corriente de gas de síntesis (gas sintético). El gas sintético contiene hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, agua y, a veces, nitrógeno como los componentes principales. Para disminuir el contenido de CO del gas y maximizar el rendimiento de hidrógeno es habitual convertir el gas de síntesis adicionalmente por medio de la reacción de desplazamiento del gas del agua: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$.

Para que transcurra esta reacción en una proporción factible se convierte el gas sintético sobre un catalizador adecuado en un reactor. La reacción de desplazamiento del gas del agua es una reacción exotérmica limitada por el equilibrio. El rendimiento de hidrógeno puede optimizarse, por lo tanto, llevando a cabo la reacción en dos reactores adiabáticos separados con enfriamiento entre fases. El primero de estos reactores se designa comúnmente como el reactor de desplazamiento a alta temperatura (HTS, en inglés), que contiene un catalizador de desplazamiento a alta temperatura y el segundo como reactor de desplazamiento a baja temperatura (LTS, en inglés), que contiene un catalizador de desplazamiento a baja temperatura. Algunas plantas industriales se designan con un reactor de desplazamiento a alta temperatura solamente.

Un gas de síntesis tendrá siempre alguna formación potencial 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 debe suprimirse su existencia en los reactores de desplazamiento. En la práctica industrial actual, esta reacción se suprime por la propia elección de las condiciones de reacción. El estado del catalizador de desplazamiento a alta temperatura de la técnica (HTS) se basa en óxidos de hierro y cromo con o sin activadores. Este catalizador limita las condiciones de operación puesto que debe haber un cierto excedente de vapor respecto al estequiométrico de la reacción de desplazamiento para mantener una selectividad suficientemente alta del catalizador para la reacción de desplazamiento del gas del agua a alta temperatura respecto a la formación de hidrocarburos. Este excedente de vapor se inyecta usualmente aguas arriba del reactor de desplazamiento a alta temperatura y ocasiona un coste adicional para la operación de la planta. Esto es así debido a que se requiere energía para evaporar el agua líquida y calentar el vapor así formado a la temperatura de la reacción.

En la Solicitud de Patente Japonesa número JP 2004-321924 (Patente Japonesa JP 2004321924A) se describe un catalizador de metal alcalino y cobre para la reacción de desplazamiento del gas del agua soportado sobre óxidos de cinc y aluminio. El cobre es el catalizador activo mientras que el óxido de cinc y aluminio actúa solo como el portador. El catalizador se ensayó a 400 °C y a presión atmosférica, que corresponde probablemente a las condiciones en la industria automotriz, pero fuera de los rangos de operación HTS industriales de 2,3 MPa a 6,5 MPa. Se dice que el gas tratado contiene un 9 % en volumen de CO_2 , 31 % en volumen de N_2 , 23 % en volumen de H_2O y 8 % en volumen de CO.

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 (1997) pp. 135-138] los autores informan de 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 activación de potasio inhibe algo la formación de hidrocarburos, no podían suprimirse completamente.

En la Patente Francesa FR 2 567 866 A1 se hace referencia a un catalizador que contiene Cu y/o Pd depositados en una espinela cuya composición corresponde a la fórmula ZnAl_2O_4 .

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

La presente invención proporciona un procedimiento de desplazamiento a alta temperatura de un gas de síntesis que permite la operación con relaciones molares de vapor a carbono (relación V/C) bajas o, de manera equivalente, relaciones molares de vapor a gas seco (relación V/G) bajas o relaciones molares de oxígeno a carbono (relación O/C) bajas en dicho gas de síntesis mientras que al mismo tiempo se suprime la formación de subproductos hidrocarbonados, en particular, la formación de metano.

Así, se ha descubierto sorprendentemente que el excedente de vapor puede reducirse enormemente sin ocasionar la formación excesiva de hidrocarburos y sin acumular la presión en el reactor de desplazamiento a alta temperatura usando catalizadores a base de óxido de cinc y aluminio. 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 normalmente resultaría de la operación con cantidades reducidas de vapor en el gas de síntesis.

Debería observarse que la relación V/C y la relación V/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 del gas del 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 del 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 dan los correspondientes valores de la relación V/G y la relación V/C del gas de entrada al reactor HTS (antes de la conversión).

Por ejemplo, una relación O/C de 1,65 corresponde a una relación V/C de 0,27 en el gas de síntesis que entra en el reactor de desplazamiento. La presente invención proporciona un procedimiento para enriquecer un gas de síntesis en hidrógeno según se define en la reivindicación 1.

Por la invención, es posible mantener en el reactor HTS una relación entre hidrógeno producido y metano producido por encima de 100.

El hallazgo de la presente invención es sorprendente, en particular, a la vista del artículo anterior de G. B. Hoflund *et al.*: los autores encontraron, por ejemplo, que a 400 °C y 6,9 MPa, un catalizador de ZnO que contiene un 1 % de potasio produjo 7 gramos de hidrocarburos por kilogramo de catalizador por hora. En condiciones comparables, el catalizador A de la presente invención como se describe a continuación producía solo 0,16 gramos de metano por kilogramo de catalizador por hora, mientras se producían otros hidrocarburos en cantidades por debajo del límite de detección.

La operación de desplazamiento a alta temperatura con bajo contenido de agua en el gas de síntesis es posible, así, ahora, sin dar como resultado la formación no deseada de hidrocarburos, tal como la formación de metano. Pueden usarse, así, relaciones V/C menores en la sección de reformado aguas arriba del reactor HTS, incrementándose de manera significativa de ese modo la eficacia energética de la planta y reduciéndose el tamaño del equipo. En particular, para plantas de amoníaco, una relación V/C menor en la sección de reformado y, de ese modo, en la entrada del reactor HTS manifiesta también un consumo de energía menor durante el lavado de CO₂ en la sección de síntesis de amoníaco de la planta.

También se ha encontrado que la eficacia energética de una planta que comprende desplazamiento a alta temperatura, tal como una planta de hidrógeno, mejora, en particular, operando con valores de la relación O/C en dicho rango específico de 1,69 a 2,25. Por eficacia energética se quiere decir el consumo de energía neto específico usado en la planta (SNEC, Gcal/1000 Nm³ H₂) dado por la cantidad de energía de la alimentación + fuel - vapor.

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

Los activadores usados en la invención se seleccionan de K y K en combinación con Cu.

El catalizador comprende una mezcla de espinela de alúmina de cinc y óxido de cinc en combinación con el activador.

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

Ejemplos

Ejemplo 1

Se preparó catalizador A como sigue. Se preparó una disolución molar de aluminato de potasio en agua. Se estabilizó la disolución con hidróxido de potasio en exceso 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 un litro. Se mezclaron las dos disoluciones entre sí ocasionando que se formará un precipitado. Se maduró la suspensión a 95 °C durante una hora, después de lo cual se ajustó el pH a 8 por la adición de ácido nítrico al 10 %. Se separó por filtración el precipitado, se lavó repetidamente como 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 mostró una mezcla de ZnAl₂O₄ (espinela) y ZnO. Se impregnó el polvo con una disolución de K₂CO₃ en agua por el método de hidratación incipiente y se secó 100 °C. Se hizo el análisis elemental por el método ICP y mostró que el catalizador contenía un 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 granuló para dar comprimidos cilíndricos, de 4,5 mm de diámetro por 4,5 mm de alto, densidad 2,10 g/cm³. Finalmente, se calcinaron los gránulos dos horas a 550 °C.

Se ensayó catalizador A como sigue. Se cargó el catalizador, en la cantidad de 50,2 gramos, en un reactor tubular revestido de cobre con diámetro interno D. I. = 19 mm. El flujo total de gas fue 214 NI/h que correspondía a un flujo de entrada de monóxido de carbono de $F_{(en)CO} = 1,32$ mol/h. La temperatura se mantuvo constante entre ±3 °C. Se calentó el reactor mediante tres calentadores eléctricos externos. Se registró la temperatura por termopares internos.

ES 2 728 916 T3

5 La temperatura más alta observada por el hecho catalítico, $T_{m\acute{a}x}$, fue 395 °C. Se presurizó el reactor a la presión P de la reacción en gas de síntesis. El gas sintético (gas de síntesis), dosificado por un controlador de flujo másico Bruckner, y vapor, dosificado mediante una bomba Knauer, se precalentaron y se mezclaron antes de pasar por el catalizador. La composición de gas seco fue de aproximadamente un 15 % de CO, 10 % de CO₂, 72 % de H₂ y 3 % de Ar. La relación molar vapor/gas (V/G) fue 0,07 que correspondía a una relación molar de oxígeno/carbono (O/C) de 1,69. La concentración de todos los componentes se midió regularmente tanto en el gas de entrada como de salida seco mediante un cromatógrafo de gases Hewlett Packard calibrado para una mezcla de gases de composición conocida. Se registraron los equilibrios básicos para C, H y O y se encontró que estaban entre $1,00 \pm 0,03$ en todos los casos.

10 En la tabla 1 se registra el flujo de entrada y de salida de monóxido de carbono, $F(en.)_{CO}$ y $F(sal.)_{CO}$, el consumo de monóxido de carbono $\Delta F_{CO} = F(en.)_{CO} - F(sal.)_{CO}$ y los flujos de salida de metanol y metano, $F(sal.)_{MeOH}$ y $F(sal.)_{CH_4}$, respectivamente.

Ejemplos 2-6

15 Se sometió al catalizador a relaciones variables V/G, temperaturas y presión y se registró la formación de metanol y metano para cada serie de condiciones. Los resultados se enumeran en la tabla 1. Los ejemplos 5 y 6 no se encuentran dentro del alcance de las reivindicaciones.

Ejemplo 7

20 Como 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 de 6 mm x 6 mm) como catalizador de desplazamiento para la conversión de un gas de síntesis con una relación O/C relativamente baja de 2,25 (que correspondía a una relación V/G = 0,17). El procedimiento de ensayo fue como se describió en el ejemplo 1, aparte de usar un reactor más pequeño con un diámetro interno D. I. = 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 una producción de metano muy alta.

25

Tabla 1

Selectividad de catalizador de la invención y catalizador comparable con contenidos de vapor bajos del gas												
E j.	Catalizador	Cantidad en gramos	V/G	V/C	O/C	$F(en.)_{CO}$ Mol/h	$F(sal.)_{CO}$ Mol/h	ΔF_{CO} Mol/h	$F(sal.)_{MeOH}$ Mol/h	$F(sal.)_{CH_4}$ Mol/h	$T_{m\acute{a}x}$ °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	C1	10,1	0,17	0,85	2,25	0,428	0,175	0,253	*NM	0,14	410	2,3

*N. M. = no medido

Ejemplos 8-10

30 Se prepararon catalizadores con varios activadores por impregnación del polvo de ZnAl₂O₄/ZnO descrito en el ejemplo 1 con disoluciones acuosas de sales de cobre y/o potasio por el método de hidratación incipiente. En el caso del cobre se usó la sal de nitrato, mientras que en el caso del potasio, se usó carbonato de potasio. El polvo resultante se secó, se calcinó, se mezcló con grafito y se conformó como comprimidos como se describe en el ejemplo 1. Los catalizadores activados también se pueden preparar por coprecipitación del activador junto con cinc y alúmina. La tabla 2 enumera las composiciones en porcentaje en peso de los catalizadores A, B y C de la presente invención. El catalizador C contiene menos de 500 ppm de K.

Los catalizadores A, B y C se conformaron como comprimidos cilíndricos de 4,5 hierro de diámetro x 6 mm de alto. El procedimiento de ensayo fue como sigue. Se cargó el catalizador, en una cantidad de 1 a 3 gramos, en un reactor tubular revestido de cobre con un diámetro interno $D. I. = 5,4$ mm de tal manera que los gránulos fueron separados entre sí por una esfera de 5 mm de diámetro de alúmina sinterizada. Se calentó el reactor mediante un dispositivo de calentamiento externo a la temperatura de la reacción que fue $T = 391$ °C. Se mantuvo constante la temperatura dentro de ± 3 °C. Se presurizó el reactor a la presión de la reacción de $P = 2,5$ MPa en gas de síntesis. El gas sintético, dosificado mediante un controlador de flujo másico Bruckner, y vapor, dosificado mediante una bomba Knauer, se precalentaron y se mezclaron antes de pasar por el catalizador. El flujo total se ajustó para obtener una proporción espacial másica (VE) de cerca de 50 000 NI/kg/h. Con una carga de catalizador de dos gramos esto corresponde a un caudal de $F = 100$ NI/h. La composición en volumen de gas sintético fue usualmente 10,2 % de CO, 6,8 % de CO₂, 33,8 % de H₂O, 47,2 % de H₂ y 2,0 % de Ar que correspondía una relación V/G de 0,51. El Ar se usó como patrón interno. La concentración de todos los componentes se midió regularmente en el gas tanto de entrada como de salida seco mediante un cromatógrafo de gases Hewlett Packard que se había calibrado para una mezcla gaseosa de composición conocida. Se registraron los equilibrios másicos 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 operar el catalizador 60 horas en las condiciones especificadas antes de que se registrara la proporción.

Tabla 2

Proporción de conversión de CO sobre catalizadores de la invención a 2,5 MPa, 391 °C \pm 3 °C, V/G = 0,51							
Ejemplo	Catalizador	% Zn	% Al	% K *	% Cu	VE NI/kg/h	Proporción Mol/kg/h
8	A	36,1	25,1	1,2	-	54 000	54
9	B	35,5	25,1	1,2	5,0	49 200	75
10	C	38,6	22,9	-	-	71 400	22

* Los catalizadores no impregnados con K₂CO₃ contenían potasio residual K es menor que 500 ppm.

La tabla 2 enumera la actividad de los catalizadores A, B y C mostrando el efecto de los diversos activadores. Después de registrar la proporción 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 en el reactor. En todos los casos, la formación de metano estuvo por debajo de 0,1 gramo por kilo de catalizador por hora.

También se describen en la presente memoria los siguientes aspectos:

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 por un catalizador donde dicho gas de síntesis tiene una relación molar de oxígeno a carbono de 1,69 a 2,25 y en donde dicho catalizador contiene óxidos de cinc y aluminio junto con uno más activadores seleccionados de Na, K, Rb, Cs, Cu, Ti, Zr, elementos de tierras raras y mezclas de los mismos y en donde la conversión del monóxido de carbono y vapor se conduce en condiciones de desplazamiento a alta temperatura donde el gas de síntesis tiene una temperatura de 300 °C a 400 °C y la presión es de 2,3 MPa a 6,5 MPa.

2. Procedimiento del aspecto 1, en donde los activadores se seleccionan de Na, K, Rb, Cs, Cu y mezclas de los mismos.

3. Procedimiento del aspecto 1, en donde dichos activadores comprenden tanto un metal alcalino seleccionado del grupo que consiste en Na, K, Rb y Cs y Cu.

4. Procedimiento del aspecto 3, en donde dichos activadores comprenden K y Cu.

5. Procedimiento del aspecto 4, en donde dicho catalizador comprende aproximadamente un 1,2 % en peso de K.

6. 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 por un catalizador donde dicho gas de síntesis tiene una relación molar de oxígeno a carbono de 1,69 a 2,25 y en donde dicho catalizador contiene óxidos de cinc y aluminio junto con uno o más activadores y en donde la conversión del monóxido de carbono y vapor se conduce en condiciones de desplazamiento a alta temperatura donde el gas de síntesis tiene una temperatura de 300 °C a 400 °C y la presión es de 2,3 MPa a 6,5 MPa.

ES 2 728 916 T3

7. Procedimiento del aspecto 6, en que dichos activadores se seleccionan de Na, K, Rb, Cs, Cu, Ti, Zr, elementos de tierras raras y mezclas de los mismos.
8. Procedimiento del aspecto 7, en que dichos activadores se seleccionan de Na, K, Rb, Cs, Cu y mezclas de los mismos.
- 5 9. Procedimiento del aspecto 8, en donde el catalizador comprende en su forma activa una mezcla de espinela de alúmina de cinc y óxido de cinc en combinación 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 rango de 0,5 a 1,0 y un contenido de metal alcalino en el rango de 0,4 % a 8,0 % en peso basado del peso de catalizador oxidado.
- 10 10. Uso de un catalizador que contiene óxidos de cinc y aluminio junto con uno o más activadores en un reactor de desplazamiento que opera en condiciones en las que el gas de síntesis que entra en el reactor tiene una relación molar de oxígeno a carbono de 1,69 a 2,25 para supresión de la formación de subproducto de hidrocarburos.
- 15 11. Uso del aspecto 10, en donde dichos activadores se seleccionan de Na, K, Rb, Cs, Cu, Ti, Zr, elementos de tierras raras y mezclas de los mismos.

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 por un catalizador donde dicho gas de síntesis tiene una relación molar de oxígeno a carbono de 1,69 a 2,25 y en donde dicho catalizador contiene 5 óxidos de cinc y aluminio junto con uno o más activadores seleccionados de K y K en combinación con Cu, y en donde la conversión del monóxido de carbono y vapor se conduce en condiciones de desplazamiento a alta temperatura donde el gas de síntesis tiene una temperatura de 300 °C a 400 °C y la presión es de 2,3 MPa a 6,5 MPa, comprendiendo dicho catalizador una mezcla de espinela $ZnAl_2O_4$ y ZnO.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde dicho(s) activador(es) comprende(n) un 1,2 % en peso de K.
- 10 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en donde dicho(s) activador(es) comprende(n) un 5 % en peso de Cu.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde dicho catalizador tiene una relación molar Zn/Al de aproximadamente 0,59.