

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 737 413**

51 Int. Cl.:

**B01J 19/00** (2006.01)

**B01J 19/24** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.08.2016 PCT/FR2016/052092**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.03.2017 WO17032944**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.08.2016 E 16770042 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2019 EP 3341115**

54 Título: **Intercambiador-reactor que integra las reacciones de reformado con vapor y de gas con agua para la producción de hidrógeno**

30 Prioridad:

**24.08.2015 FR 1557876**

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

**14.01.2020**

73 Titular/es:

**L'AIR LIQUIDE SOCIÉTÉ ANONYME POUR  
L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS  
GEORGES CLAUDE (100.0%)  
75 quai d'Orsay  
75007 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**FLIN, MATTHIEU;  
BASIN, MARIE;  
DUBET, OLIVIER;  
GARY, DANIEL;  
PROST, LAURENT;  
VALENTIN, SOLÈNE y  
WAGNER, MARC**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 737 413 T3

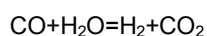
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

Intercambiador-reactor que integra las reacciones de reformado con vapor y de gas con agua para la producción de hidrógeno

5 La presente invención se refiere a un intercambiador-reactor que integra las reacciones de reformado con vapor y de gas con agua para la producción de hidrógeno.

10 Actualmente, el procedimiento más extendido para la producción de hidrógeno es el reformado con vapor de una carga hidrocarbonada. Esta reacción es catalítica y endotérmica, la conversión de metano se favorece a alta temperatura. El calor requerido para la reacción se obtiene por combustión en un horno radiante. El gas de síntesis se obtiene por tanto a alta temperatura (es decir, alrededor de 900°C). En el procedimiento actual, el gas de síntesis así producido se somete a continuación a un enfriamiento y a varias etapas de purificación. Entre estas etapas de purificación, está la reacción del gas con agua que consiste en convertir el CO contenido en el gas de síntesis a la salida del reformador en H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> por reacción con vapor de agua en presencia de un catalizador por la siguiente reacción:



15 Esta reacción es exotérmica, la producción de hidrógeno se favorece por tanto termodinámicamente a baja temperatura. Esta reacción se puede realizar a diferentes temperaturas dependiendo del tipo de catalizador utilizado. Industrialmente, se distinguen cuatro « tipos » de reacción del gas con agua según la temperatura de funcionamiento y el catalizador utilizado.

20 Se habla de reacción del gas con agua a temperatura alta (denominado igualmente en inglés *HT shift*) para temperaturas comprendidas entre 350°C y 450°C.

Se habla de reacción del gas con agua a temperatura media (denominada igualmente en inglés *MT shift*) para temperaturas comprendidas entre 200°C y 350°C.

Se habla de reacción del gas con agua a temperatura baja (denominada igualmente en inglés *LT shift*) para temperaturas comprendidas entre 190°C y 235°C.

25 Igualmente se puede hablar de reacción del gas con agua a temperatura superalta (denominada igualmente en inglés *S-HT shift*) para temperaturas comprendidas entre 500 y 650°C.

Los tres primeros « tipos » de reacción del gas con agua se encuentran actualmente en las unidades industriales y se realizan en reactores catalíticos adiabáticos en lecho fijo.

30 Actualmente, una optimización ya largamente generalizada propone la realización de la reacción de reformado con vapor o de gas con agua en un intercambiador-reactor y más particularmente en intercambiadores-reactores de placas. En cambio, no se ha propuesto integrar reacciones de reformado con vapor y del gas con agua en el seno del mismo intercambiador-reactor de placas, y sobre todo en el seno de un intercambiador-reactor monolítico, es decir, que no presenta interfaz de ensamblajes entre los niveles.

35 En una solución según el documento US7250151, el calor necesario para la reacción de reformado con vapor de metano se genera en el seno mismo del intercambiador-reactor (se realiza una combustión catalítica sobre las placas de combustión). Sin embargo, esta solución es compleja porque la combustión catalítica en el interior de los canales es difícilmente estable. Además, esta solución no integra una zona donde pueda tener lugar la reacción del gas con agua. El documento US2014/140896 describe un reactor de placas que tiene al menos tres niveles.

40 De ahí, un problema que se plantea es proporcionar un intercambiador-reactor mejorado que permita realizar en el seno del mismo intercambiador-reactor las reacciones de reformado con vapor y del gas con agua. Una solución de la presente invención es un intercambiador-reactor que comprende al menos tres niveles con al menos un nivel que comprende a la vez, según la reivindicación 1:

- canales milimétricos recubiertos al menos parcialmente con un catalizador capaz de favorecer una reacción de reformado con vapor, y
- 45 - canales milimétricos recubiertos al menos parcialmente con un catalizador capaz de favorecer una reacción del gas con agua.

50 En el marco de la presente invención, se hablará de « niveles » para cualquier tipo de intercambiador-reactor, es decir, para los intercambiadores-reactores que presentan placas e interfaces de ensamblaje entre las placas y para los intercambiadores-reactores que son piezas monolíticas, es decir, piezas que no presentan interfaces de ensamblajes entre los niveles. Dicha pieza monolítica se puede obtener, por ejemplo, por un método aditivo.

Se entiende por canales milimétricos de formas rectangular, cilíndrica, semicilíndrica o cualquier otra cuyo diámetro hidráulico está comprendido entre 0,1 mm y 5 mm. El diámetro hidráulico (Dh) se define como la relación:

$$Dh = \frac{4A}{P}$$

Donde A es la sección del canal y P es el perímetro humedecido del canal.

Dicho intercambiador-reactor según la invención comprende una superposición de los tres niveles siguientes:

- 5 - al menos un primer nivel (1) que comprende una primera zona (4) de canales milimétricos que permite la circulación de un fluido a una temperatura superior a 700°C para aportar una parte del calor necesario para una reacción de reformado con vapor y una segunda zona (5) de canales milimétricos que permiten la circulación de un fluido a una temperatura inferior a 650°C, y preferiblemente inferior a 500°C, para recuperar el calor generado por una reacción del gas con agua;
- 10 - al menos un segundo nivel (2) que comprende una primera zona (6) de canales milimétricos recubiertos al menos parcialmente con un catalizador capaz de favorecer una reacción de reformado con vapor y una segunda zona (7) de canales milimétricos recubiertos al menos parcialmente con al menos un catalizador capaz de favorecer una reacción del gas con agua; y
- 15 - al menos un tercer nivel (3) que comprende una primera zona (8) de canales milimétricos que permiten la circulación del gas de síntesis obtenido por la reacción de reformado con vapor para recuperar una parte del calor necesario para la reacción de reformado con vapor y una segunda zona (9) de canales milimétricos que permiten la circulación de un fluido a una temperatura inferior a 650°C, y preferiblemente inferior a 500°C, para recuperar el calor generado por la reacción del gas con agua.

Los fluidos circulan de la siguiente manera:

- 20 - el fluido « caliente » con una temperatura de entrada en el equipo superior a 700°C circula en la primera zona del primer nivel con el fin de proporcionar una parte del calor necesario para la reacción de reformado con vapor;
- el fluido « frío » con una temperatura inferior a 650°C, y preferiblemente a 500°C, circula en la segunda zona del primer nivel y en la segunda zona del tercer nivel con el fin de recuperar el calor liberado por la reacción del gas con agua;
- 25 - la mezcla de reacción circula en la primera zona del segundo nivel donde tiene lugar la reacción de reformado con vapor. El gas de síntesis producido por la reacción de reformado con vapor pasa a la primera zona del tercer nivel donde cede una parte de su calor a la mezcla de reacción y luego pasa a la segunda zona del segundo nivel donde tiene lugar la reacción del gas con agua.

El tercer nivel 3 está enmarcado por dos segundos niveles 2 y el conjunto así formado por el tercer nivel 3 y los dos segundos niveles está así mismo enmarcado por dos primeros niveles 1 (figura 1).

- 30 El nivel 3 de « productos » está situado entre dos niveles 2 de reacción. La mezcla de reacción que circula en los canales del nivel de reacción 2 está más fría que el gas de síntesis que circula a contracorriente en los canales del nivel 3 de « productos ». Como resultado, existe la posibilidad de intercambiar el calor del gas de síntesis con el de la mezcla de reacción y por tanto recuperar el calor. Se puede precisar por tanto que estas son las características del nivel que permiten la recuperación del calor y su posición en el apilamiento y la circulación a contracorriente del
- 35 gas de síntesis más caliente que la mezcla. La transferencia se realiza por convección entre el gas de síntesis y las paredes del canal por el que circula, luego por conducción en el espesor de los niveles y finalmente por convección entre las paredes de los canales de la mezcla de reacción y el gas del reformador con vapor. Los tamaños característicos de los canales milimétricos y los pequeños espesores de pared entre los canales situados entre dos niveles diferentes permiten maximizar la transferencia de calor. Para un material dado, los espesores de paredes
- 40 entre los canales de un mismo nivel o entre los canales de dos niveles sucesivos son inferiores a 2 mm. Los intercambiadores-reactores están fabricados de materiales a base de níquel (Inconel 601 - 625 - 617 - 690).

Para una mejor comprensión, la circulación de fluidos en el seno del intercambiador-reactor se describirá con ayuda de la figura 2.

- 45 La carga al reformador con vapor es conducida sobre los niveles 2 en las zonas 6 y circula a contracorriente de los vapores conducidos en la zona 4 de los niveles 1, lo que permite aportar una parte del calor a la carga del reformador con vapor. Una vez efectuado el reformado con vapor, el gas de síntesis pasa a la zona 8 de la placa 3 por aberturas situadas al final de las zonas 6 de las placas (caso de un apilamiento de placas con las interfaces del ensamblaje entre las placas) o por la conexión de dos canales de las zonas 6 de los niveles 2 que se reúnen en el extremo de la zona 8 de los niveles 3 (caso de un intercambiador-reactor monolítico obtenido, por ejemplo, por un
- 50 método aditivo). El gas de síntesis sale a continuación del intercambiador-reactor al final de la zona 8. Los vapores salen al final de la zona 4 en el lado del intercambiador-reactor. El gas de síntesis es sometido a continuación a un temple en el exterior del intercambiador-reactor pasando principalmente a una caldera. El gas de síntesis vuelve de nuevo al intercambiador-reactor en el extremo de las secciones 7 de los niveles 2 para realizar la reacción de desplazamiento. El aire de combustión circula a contracorriente del gas de síntesis que entra por el extremo opuesto
- 55 de las zonas 5 de los niveles 1 y 2. La reacción de desplazamiento se enfría por tanto con el aire de combustión y el aire se precalienta. Esta recuperación del calor de desplazamiento/aire no suele existir y contribuye a mejorar la eficacia del conjunto del procedimiento con relación a los procedimientos convencionales. Si es necesario, se podría considerar una continuidad de la circulación de fluidos en los niveles añadiendo una zona de vaporización del agua frente al gas de síntesis.

La longitud de la delimitación entre la zona del reformado con vapor y la zona de reacción del gas con agua se debe determinar en función del estudio de los campos de tensiones del equipo y las tensiones máximas admisibles por el material. En efecto, será necesario adaptar esta longitud en función del gradiente de temperatura a lo largo del intercambiador para tener tensiones mecánicas admisibles.

5 Se propone aquí por tanto integrar en un mismo intercambiador-reactor de placas las reacciones de reformado con vapor y de gas con agua. Por otra parte, en la integración propuesta, la reacción del gas con agua es enfriada continuamente por un fluido (por ejemplo, aire o agua). Esto permite que funcione el reactor a una temperatura globalmente más baja (es decir, entre 350 y 190°C, preferiblemente entre 250 y 190°C) que, en un reactor adiabático convencional, evacuando por ejemplo las calorías producidas por la reacción exotérmica del gas con agua  
10 (funcionamiento isotérmico) o ventajosamente enfriando (reactor enfriado). El objetivo pretendido por un funcionamiento a una temperatura globalmente más baja en el reactor es favorecer termodinámicamente la conversión de monóxido de carbono y la producción de hidrógeno. Por otra parte, el calor recuperado por el fluido que sirve para enfriar la reacción del gas con agua se puede valorar en otras partes del procedimiento. Por ejemplo, si se usa el aire como refrigerante, el aire así precalentado se puede usar directamente como aire de combustión en  
15 los quemadores, estando precalentado es posible reducir la cantidad de combustible requerido para el procedimiento. Por otro lado, una parte del calor requerido para la reacción de reformado con vapor es proporcionada por el gas de síntesis, lo que permite mejorar la eficacia global del procedimiento de reformado con vapor, teniendo la posibilidad de disminuir el exceso de vapor producido por el procedimiento convencional.

20 La solución propuesta en la presente memoria permite por tanto un alto nivel de integración térmica una vez implantada en un procedimiento completo de una unidad de reformado con vapor.

Con la solución propuesta en la presente memoria, el calor necesario para la reacción de reformado con vapor es aportado por convección por un fluido « caliente » que circula en ciertos niveles del intercambiador-reactor y por convección por el gas de síntesis caliente. En cuanto a la reacción del gas con agua es enfriada continuamente por una circulación de un fluido « frío » que circula en ciertos niveles.

25 El intercambiador-reactor según la invención puede presentar igualmente una o varias de las siguientes características:  
- las primeras zonas representan entre 50% y 95% de la superficie de cada nivel y las segundas zonas representan entre 5% y 50% de la superficie de cada nivel,  
- el catalizador que favorece la reacción de reformado con vapor comprende partículas metálicas nanométricas a  
30 base de Pd, Pt, Ir, Ni o Rh o una mezcla NiRh,  
- las partículas metálicas son soportadas por un óxido inorgánico,  
- los catalizadores que favorecen la reacción del gas con agua comprenden partículas metálicas nanométricas,  
- las partículas nanométricas están dispersadas sobre óxidos inorgánicos,  
- dicho intercambiador-reactor no presenta interfaces de ensamblajes entre los diferentes niveles,  
35 - dicho intercambiador-reactor está fabricado por un método de fabricación aditivo.

La invención propone una integración innovadora de reacciones de reformado con vapor y de gas con agua en el seno de un mismo intercambiador-reactor y preferiblemente en el seno de un intercambiador-reactor de placas/niveles. La primera ventaja de esta solución proviene por tanto del acoplamiento de las reacciones de reformado con vapor y del gas con agua en el seno de un mismo intercambiador-reactor, lo que permite una  
40 ganancia de compactibilidad.

Por otra parte, en la solución propuesta, la reacción exotérmica del gas con agua es enfriada continuamente por la circulación de un fluido (por ejemplo, aire o agua) que se efectúa a contracorriente. Esto permite trabajar a una temperatura globalmente más baja que un reactor adiabático convencional y, preferiblemente, se buscará un funcionamiento isotérmico del reactor con el fin de aumentar la conversión de CO y la producción de hidrógeno. Por tanto, para una unidad industrial de producción de hidrógeno determinada, será posible gracias a la integración  
45 propuesta, aumentar el rendimiento de la unidad y disminuir así el consumo de gas de carga. Además, la utilización de intercambiadores-reactores que reúnen a la vez las reacciones de reformado con vapor y de gas con agua ofrece una mayor flexibilidad para una unidad industrial porque para aumentar la capacidad de producción será suficiente multiplicar el número de intercambiadores-reactores en paralelo.

50 Finalmente, se debe observar que si estas reacciones tienen lugar en micro o milicanales, las transferencias de materia y calor podrán mejorarse reduciendo las distancias características, lo que se traducirá ya sea por un aumento de la producción de hidrógeno para una carga hidrocarbonada de entrada constante o ya sea por una disminución del consumo de carga hidrocarbonada para una producción fija de hidrógeno. Para la intensificación de las transferencias de materia y de calor, es posible trabajar con este tipo de equipo con tiempos de pase mucho más  
55 bajos (típicamente 10 veces más bajos) que en los reactores de reformado con vapor y de gas con agua convencionales. Por otra parte, las cantidades de catalizadores involucrados son mucho menos importantes (típicamente 100 veces más bajas) que para los reactores convencionales.

El gas de síntesis se produce en un intercambiador-reactor, un ensamblaje de niveles constituidos por canales milimétricos y que comprende dos zonas separadas en cada nivel. Una primera zona está dedicada a la reacción

endotérmica de reformado con vapor de metano; una segunda zona está dedicada a la reacción exotérmica del gas con agua.

5 En la primera zona, este reactor comprende al menos un nivel por el que circula un gas caliente (por ejemplo, vapores a una temperatura comprendida entre 700°C y 1100°C) con el fin de aportar una parte del calor necesario para la reacción, al menos un nivel reactivo que está recubierto con catalizador y donde se desarrolla la reacción de reformado con vapor (a temperaturas comprendidas entre 700°C y 1000°C) y al menos un nivel, por el que circula el gas de síntesis producido aportando calor a la reacción. El catalizador de reformado con vapor estará constituido preferiblemente por partículas metálicas nanométricas a base de: i) Ni, ii) Rh, iii) una mezcla NiRh. Otros metales pueden igualmente ser adecuados como Pd, Pt, Ir. Los metales estarán soportados sobre un óxido inorgánico de tipo espinela (aluminato de Mg, aluminato de Ca ...). Estas partículas metálicas ultradivididas estarán altamente dispersadas para conducir un material muy reactivo. El catalizador podrá ser depositado sobre las placas metálicas por cualquier técnica conocida (en inglés *washcoat* ...).

15 El nivel, por el que circula un gas caliente, comprende una segunda zona por la que circula un refrigerante (por ejemplo, aire frío), que permite enfriar la zona en la que se desarrolla la reacción del gas con agua. El nivel reactivo comprende en la primera zona un catalizador para el reformado con vapor y la segunda zona está cubierta totalmente o en parte por un catalizador para la reacción del gas con agua. Igualmente es posible depositar de manera controlada varios catalizadores para la reacción del gas con agua para responder mejor en el intervalo de temperaturas de funcionamiento que se pueden encontrar a lo largo de un canal dedicado a la reacción del gas con agua. Las diferentes secciones del catalizador de reacción del gas con agua serán catalizadores constituidos por partículas metálicas nanométricas altamente dispersadas sobre óxidos inorgánicos que actúan como soportes o agentes bloqueadores. Estos catalizadores podrán ser:

20 - sección S-HTS: a base de una mezcla de óxidos de CeZr;  
 - sección HTS: a base de Fe cuya dispersión está garantizada por la presencia de óxido de Cr o a base de Zn dispersado en alúmina. Estos 2 sistemas contendrán ventajosamente agentes dopantes tales como Cu y/o K;  
 25 - sección MTS: a base de Cu cuya dispersión está garantizada por la presencia de un sistema binario Zn + Al. Generalmente, el contenido de Cu es del orden del 20%;  
 - sección LTS: a base de Cu cuya dispersión está garantizada por la presencia de un sistema binario Zn + Al. Generalmente, el contenido de Cu es del orden de 40 a 50%. Este sistema puede estar dopado ventajosamente con un metal alcalino, por ejemplo Cs (minimización de co-productos).

30 El catalizador podrá ser depositado sobre las placas metálicas por cualquier técnica de deposición conocida (en inglés *washcoat* ...).

Finalmente, la placa por la que circula en la primera zona el gas de síntesis comprende una segunda zona por la que circula un refrigerante. Después de la reacción del gas con agua, el gas sale del reactor a temperaturas comprendidas entre 500°C y 180°C.

35 La presión de funcionamiento de dicho sistema está comprendida entre 1 atm y 60 atm, preferiblemente entre 20 y 30 atm.

Finalmente, la presente invención tiene igualmente por objeto un procedimiento para la producción de hidrógeno empleando un intercambiador-reactor según la invención.

40

**REIVINDICACIONES**

1. Intercambiador-reactor que comprende al menos tres niveles con al menos un nivel que comprende a su vez:
  - canales milimétricos recubiertos al menos parcialmente con un catalizador capaz de favorecer una reacción de reformado con vapor, y
- 5 - canales milimétricos recubiertos al menos parcialmente con un catalizador capaz de favorecer una reacción del gas con agua, caracterizado por que dicho intercambiador-reactor comprende una superposición de los tres niveles siguientes:
  - al menos un primer nivel (1) que comprende una primera zona (4) de canales milimétricos que permite la circulación de un fluido a una temperatura superior a 700°C para aportar una parte del calor necesario a una
  - 10 reacción de reformado con vapor y una segunda zona (5) de canales milimétricos que permiten la circulación de un fluido a una temperatura inferior a 650°C, y preferiblemente inferior a 500°C, para recuperar el calor generado por una reacción de gas con agua;
  - al menos un segundo nivel (2) que comprende una primera zona (6) de canales milimétricos recubiertos al menos
  - 15 parcialmente con un catalizador capaz de favorecer una reacción de reformado con vapor y una segunda zona (7) de canales milimétricos recubiertos al menos parcialmente con al menos un catalizador capaz de favorecer una reacción del gas con agua; y
  - al menos un tercer nivel (3) que comprende una primera zona (8) de canales milimétricos que permiten la circulación del gas de síntesis obtenido por la reacción de reformado con vapor para recuperar una parte del calor necesario para la reacción de reformado con vapor y una segunda zona (9) de canales milimétricos que permiten la
  - 20 circulación de un fluido a una temperatura inferior a 650°C, y preferiblemente inferior a 500°C, para recuperar el calor generado por la reacción del gas con agua,
  - estando enmarcado el tercer nivel (3) por dos segundos niveles (2) y el conjunto así formado por el tercer nivel (3) y los dos segundos niveles está así mismo enmarcado por dos primeros niveles (1).
2. Intercambiador-reactor según la reivindicación 1, caracterizado por que las primeras zonas representan entre
- 25 50% y 95% de la superficie de cada nivel y las segundas zonas representan entre 5% y 50% de la superficie de cada nivel.
3. Intercambiador-reactor según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que el catalizador que favorece la reacción de reformado con vapor comprende partículas metálicas nanométricas a base de Pd, Pt, Ir, Ni o Rh o una mezcla NiRh.
- 30 4. Intercambiador-reactor según la reivindicación 3, caracterizado por que las partículas metálicas están soportadas por un óxido inorgánico.
5. Intercambiador-reactor según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que los catalizadores que favorecen la reacción del gas con agua comprenden partículas metálicas nanométricas.
- 35 6. Intercambiador-reactor según la reivindicación 5, caracterizado por que las partículas nanométricas están dispersadas sobre óxidos inorgánicos.
7. Intercambiador-reactor según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que dicho intercambiador-reactor no presenta interfaces de ensamblaje entre los diferentes niveles.
8. Intercambiador-reactor según la reivindicación 7, caracterizado por que dicho intercambiador-reactor está fabricado por un método de fabricación aditiva.
- 40 9. Procedimiento para la producción de hidrógeno empleando un intercambiador-reactor según una de las reivindicaciones 1 a 8.

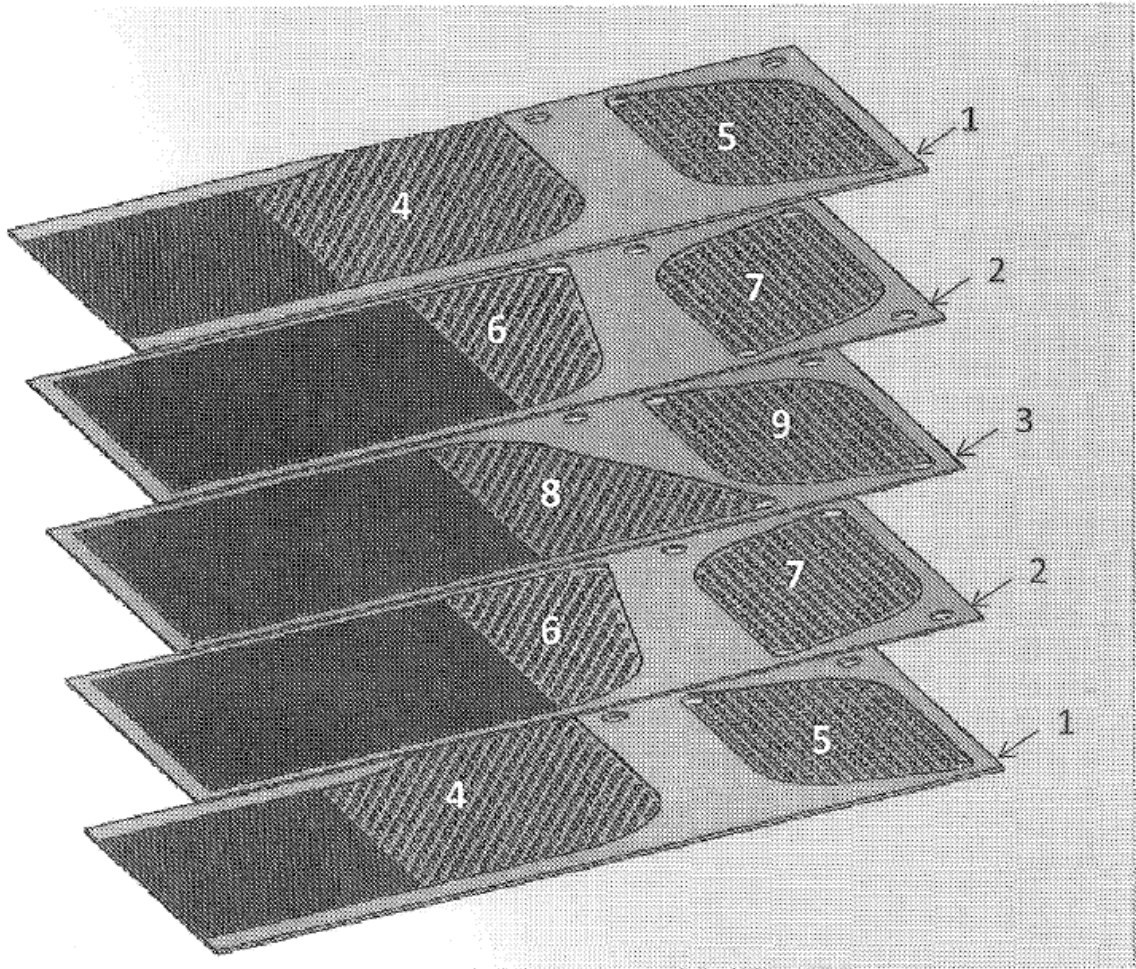


Figura 1

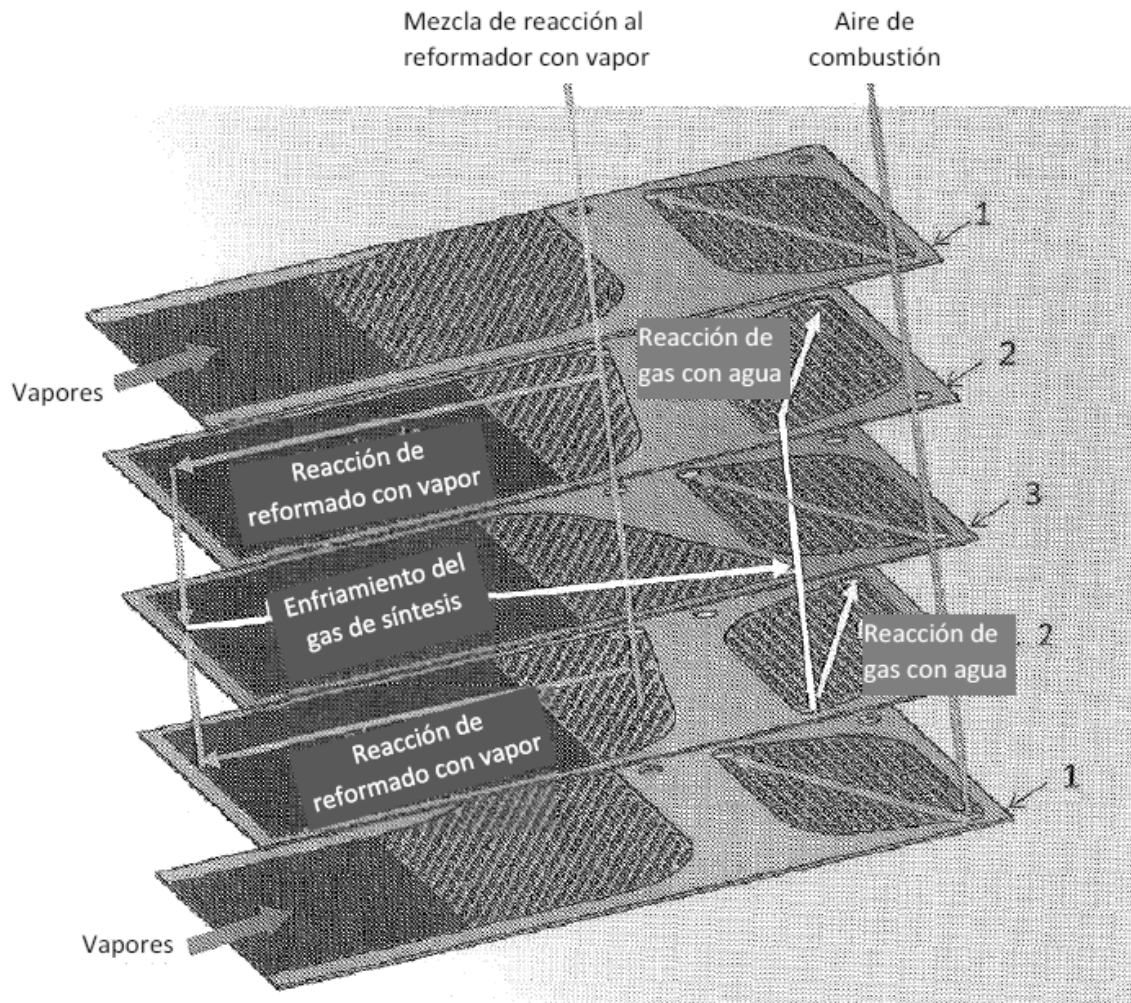


Figura 2