

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 780 385**

51 Int. Cl.:

C01B 3/38 (2006.01)

B01J 8/00 (2006.01)

B01J 8/06 (2006.01)

C01B 3/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.03.2013 PCT/NL2013/050157**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.09.2013 WO13137720**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2013 E 13710913 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2020 EP 2825503**

54 Título: **Método y sistema para la producción de hidrógeno**

30 Prioridad:

16.03.2012 EP 12159998

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

25.08.2020

73 Titular/es:

**STAMICARBON B.V. ACTING UNDER THE NAME
OF MT INNOVATION CENTER (100.0%)**

Mercator 3

6135 KW Sittard, NL

72 Inventor/es:

MORICO, BARBARA;

SALLADINI, ANNARITA y

IAQUANIELLO, GAETANO

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 780 385 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

Método y sistema para la producción de hidrógeno

5 Campo de la invención

La invención se refiere a la producción de hidrógeno mediante la conversión endotérmica de hidrocarburos, particularmente mediante el reformado con vapor de hidrocarburos ligeros.

10 Antecedentes de la invención

15 El reformado con vapor es un método bien conocido para generar mezclas de hidrógeno y monóxido de carbono a partir de alimentación de hidrocarburos ligeros, que pueden usarse, a su vez, para la síntesis de metanol o el proceso Fischer-Tropsch, o además para la producción de hidrógeno. Debido a la fuerte endotermicidad, la reacción de reformado con vapor debe llevarse a cabo a una temperatura de reacción alta (>750 °C), y generalmente se realiza suministrando calor a una mezcla de vapor y a una alimentación de hidrocarburos en contacto con un catalizador adecuado, típicamente a base de níquel. El catalizador generalmente está contenido en tubos, que se colocan dentro de un horno que se calienta por combustión de combustible, suministrando así el calor de la reacción de reformado.

20 Los reactores convencionales de reformado con vapor funcionan en el intervalo de 850-900 °C para impulsar el equilibrio hacia la formación completa de CO y H₂ y el reactor consiste en varios tubos, cargados con un catalizador de reformado con vapor, colocados dentro de una cámara de combustión radiante. El calor de reacción se suministra a través de quemadores a la superficie exterior de los tubos del catalizador, ya sea en una configuración de combustión superior o un diseño de combustión lateral.

25 Además del reformado con vapor (RV), el proceso incluye aguas abajo del reactor, un cambio de agua-gas de CO para convertir el CO en CO₂ y además H₂, y una unidad de adsorción por oscilación de presión (AOP) para la purificación final de hidrógeno.

30 Se están haciendo muchos intentos para encontrar un esquema de proceso atractivo para la producción de H₂. Los esquemas basados en un reactor de membrana para el reformado con vapor (RVM) mediante el uso de membranas de aleación de Pd están emergiendo como los más interesantes.

35 La técnica de fondo en esta área incluye la patente de los Estados Unidos núm. 6,821,501, la cual describe un proceso para el reformado con vapor mediante el uso de un reactor reformador con vapor de membrana (RVM) y una combustión distribuida sin llama (CDL). El proceso descrito integra el reformado con vapor y la reacción de cambio. Si bien tales procesos, donde la membrana se inserta en el reactor de reformado, ahora son comunes en la técnica, hacen que la geometría del sistema de reactor sea bastante compleja. Además, estos procesos requieren condiciones de operación específicas y/o la presencia de un catalizador poco activo, y son propensos a la deposición de coque en el lecho del catalizador y/o en las membranas.

40 La deposición de coque es un problema importante en el reformado con vapor, ya que esto requiere el cierre de la producción y la regeneración del catalizador, si es posible a través de un procedimiento de descoque.

45 El calor de reacción se proporciona generalmente quemando un combustible fósil directamente en el reactor o mediante el uso de los gases de escape de una turbina de gas como se describe en la patente de Estados Unidos 5,229,102.

50 M Defalco y otros, "Reformer and membrane modules plant powered by a nuclear reactor or by a solar heated molten salts: Assessment of the design variables and production cost evaluation", INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, (20081001), vol. 33, núm. 20, páginas 5326 - 5334, describe la aplicación de membranas selectivas de hidrógeno en plantas de reformado con vapor. Se describe un sistema con un reformador con vapor convectivo y un módulo de separación tubular.

55 Sería conveniente en la técnica proporcionar un diseño de reactor reformador con vapor para producir hidrógeno completamente libre de deposición de carbono y sin la necesidad de disparar combustible fósil para evitar las emisiones de CO₂ y de NO_x. Además, sería aún más conveniente si el proceso fuera capaz de producir una corriente de CO₂ a alta concentración, superior al 80 % del volumen. Tal corriente podría usarse para propuestas químicas o secuestro, sería extremadamente conveniente. Además, se desea, en vista de los diferentes requisitos de calor para las etapas del reformado con vapor y el cambio de agua a gas, mejorar la gestión del calor del proceso.

60 Resumen de la invención

65 Para abordar mejor uno o más de los deseos anteriores, la invención presenta, en un aspecto, un proceso según la reivindicación 1 para la producción de hidrógeno en un sistema de reactor que comprende una zona de reacción de reformado con vapor que comprende un catalizador de reformado y una membrana para la separación de la zona que comprende una membrana selectiva de hidrógeno, en donde el reformado con vapor y la separación de hidrógeno se

llevan a cabo en un solo confinamiento en donde la zona de reformado y la zona de separación en membrana son zonas separadas y están dispuestas en serie y operan independientemente entre sí, el proceso comprende:

(a) una etapa de reformado realizada a una temperatura de 350 °C a 550 °C y a una presión de 1 bar a 50 bar que comprende someter un hidrocarburo, por ejemplo, gas natural, a ponerse en contacto con el vapor en dicha zona de reacción de reformado con vapor como para producir una mezcla de gases que comprende hidrógeno y componentes de carbono;

(b) una etapa de separación en membrana que comprende poner en contacto dicha mezcla de gases que comprende componentes de hidrógeno y carbono con la membrana selectiva de hidrógeno para separar el hidrógeno de los componentes de carbono, reteniendo así una mezcla de gases que comprende componentes de carbono como la fracción retenida;

(c) repetir las etapas (a) y (b) para la fracción retenida de la etapa (b);

en donde el calor para la etapa de reformado (a) es proporcionado por sales líquidas fundidas, que tienen un contacto directo de intercambio de calor con la zona de reacción de reformado y son calentadas preferentemente por energía solar.

En otro aspecto, la invención proporciona un sistema reactor para la producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos mediante el reformado con vapor y la separación de hidrógeno en membrana, según la reivindicación 7, el sistema que comprende uno o más conjuntos que comprenden una unidad de reformado con vapor o una unidad de conversión de hidrocarburos y, aguas abajo del mismo, una unidad de separación en membrana, en donde la unidad de reformado con vapor o una unidad de conversión de hidrocarburos es un reactor proporcionado con un lecho de catalizador y con una o más conexiones de fluido, como tubos, para el transporte de un fluido de calentamiento que permite la transferencia de calor al reactor, en donde dicha unidad de reformado con vapor o unidad de conversión de hidrocarburos comprende una carcasa que rodea la zona de reacción, y en donde la unidad de separación en membrana comprende una o más membranas selectivas de hidrógeno, en donde dichas conexiones fluidas están en comunicación de fluidos con un sistema de calentamiento para calentar sales por energía solar energía para proporcionar sales líquidas fundidas en dicha cubierta.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 es un diagrama esquemático del nuevo reactor de reformado con vapor de membrana (RVM) con arquitectura abierta y calentado con sales líquidas fundidas, secciones de catalizador y secciones impregnadas. En tal esquema hay 3 secciones en serie.

La figura 2 representa la sección transversal del reactor que se muestra en la figura 1.

La figura 3 es un diagrama de flujo simplificado de la arquitectura funcional propuesta para fines de modelado. En este esquema se representan 5 secciones en serie.

La figura 4 es un diagrama que muestra el impacto de la relación con vapor/carbono (v/c) frente a la conversión de alimentación.

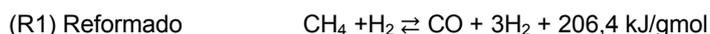
La figura 5 es un diagrama que muestra el porcentaje de aumento de la carga de trabajo absorbida en función de la relación v/c para un reformador de membrana en comparación con un reformador tradicional.

Descripción detallada de la invención

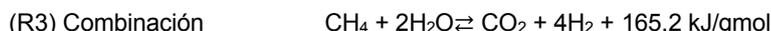
En un sentido amplio, el proceso y el sistema de acuerdo con la presente invención combina las ventajas de un denominado reformador con vapor de membrana de arquitectura abierta (que sirve, por ejemplo, para evitar la formación de coque), con un dispositivo de calentamiento de sales fundidas.

En la presente invención, las dos limitaciones principales del equilibrio químico y la transferencia de calor se superan mediante la combinación innovadora de una serie de etapas de reacción/separación en combinación con el calor de reacción proporcionado por sales fundidas, y preferentemente sales fundidas calentadas por energía solar.

La presente invención típicamente emplea solo un reactor con una serie de zonas de reacción y zonas de separación integradas mecánicamente para convertir la alimentación de hidrocarburos a H₂ de manera muy eficiente a baja temperatura, máx. 550 °C, o incluso máx. 500 °C. Al operar de tal manera, la carga de trabajo requerida se minimiza combinando la reacción de reformado (R1) con la reacción de cambio (R2).



La invención implica una combinación de (R1) y (R2), la cual se puede dar de la siguiente manera:



La eliminación de hidrógeno a través de la membrana cambia la conversión de metano a valores altos, muy por encima del equilibrio en condiciones a 500 °C. La arquitectura propuesta impulsa una reacción combinada (3) que requiere una entalpía de entrada más baja para convertir metano en hidrógeno en menos del 20 % que, en los procesos convencionales, con la característica atractiva de producir CO₂ a expensas de CO.

Mediante el uso de la tecnología convencional, a saber, que implica el reformado con vapor (RV) y la reacción de cambio de agua a gas (CAG), no es posible integrar las dos etapas en un reactor. Para esto, el RV debe operarse a una temperatura significativamente diferente que para el CAG para obtener altos rendimientos del producto.

5 La arquitectura abierta, la serie de reacción/separación, no solo evita la formación de coque y la lenta desactivación del catalizador. También permite optimizar independientemente las operaciones de una sola unidad y simplificar el diseño mecánico del reformador y su reparación.

10 De acuerdo con la invención, el reformado con vapor y la separación de hidrógeno se llevan a cabo en zonas o unidades separadas. Es decir, la zona de reformado y la zona de separación de hidrógeno son entidades separadas que permiten controlar las condiciones del proceso (presión, temperatura) de forma independientemente en cualquier zona.

15 Típicamente, dichas zonas de reformado y separación no están integradas en una "arquitectura cerrada", aunque se combinan en un solo confinamiento. En la técnica se conoce una "arquitectura cerrada" de reformado/separación, por ejemplo, del documento WO 99/61368y consiste, por ejemplo, en un tubo de separación en membrana encerrado por un tubo de reactor de vapor. Una característica clave de este tipo de arquitectura es que las condiciones del proceso, por ejemplo, en particular, la temperatura y la presión para la reacción de reformado y la separación son esencialmente las mismas y no se pueden variar independientemente entre sí. Por el contrario, una "arquitectura abierta" permite una optimización independiente de las condiciones del proceso de la reacción de reformado y la etapa de separación.

20 La presente invención proporciona una "arquitectura abierta". En la invención, el reformado con vapor y la separación de hidrógeno se llevan a cabo en un solo confinamiento que tiene una arquitectura abierta. Como resultado de esta "arquitectura abierta", la zona de reformado y la zona de separación se pueden realizar independientemente y cada etapa puede operar en sus propias condiciones optimizadas. Típicamente para evitar problemas de estabilidad de las membranas, la temperatura en un módulo de separación en membranas se mantiene ligeramente más abajo de 500 °C y preferentemente en el intervalo de 420-490 °C, con mayor preferencia a 450-470 °C.

25 En los reactores de membrana tradicionales aplicados en el reformado con vapor de membrana, la membrana se integra dentro de la cámara de reacción, proporcionando así una eliminación continua de hidrógeno tan pronto como se produce. Si bien la reducción de la presión parcial de hidrógeno podría mejorar la conversión de la alimentación carbonácea, también puede promover la formación de coque. La invención evita esto juiciosamente. Dado que el hidrógeno producido se elimina fuera de la cámara de reacción, la presión parcial de hidrógeno en el reactor aumenta con el progreso de la reacción. Una ventaja adicional es que usar módulos separados limita los problemas mecánicos relevantes para la integración de la membrana dentro del lecho catalítico y permite la reorganización de plantas ya existentes.

30 El proceso de producción de hidrógeno se realiza, en una planta basada en arquitectura abierta, en varios pasos o etapas, en el sentido de que la reacción de reformado se lleva a cabo en una o más zonas de reacción y la separación de hidrógeno de la mezcla de gases que comprende componentes de hidrógeno y carbono en una o más zonas de separación en membrana. Preferentemente, se usan dos, tres o cuatro conjuntos de zonas de reacción y separación, y con la máxima preferencia, tres.

35 Por lo tanto, las etapas anteriores (a) y (b) se repiten una o más veces en las zonas de reacción y separación subsecuentes. Al hacerlo, el hidrocarburo sin reaccionar en la fracción retenida de una etapa de separación en membrana precedente se usa como la fuente de hidrocarburos en una etapa de reformado subsecuente.

40 Otra ventaja del reactor propuesto es la posibilidad de acoplarlo con un reactor de reformado previo para convertir el bioetanol, por ejemplo, en una mezcla de metano, CO, CO₂ y H₂.

45 La invención se discute ahora con más detalle con referencia a la secuencia general de etapas.

50 Se proporciona una alimentación de hidrocarburos. La invención está relacionada particularmente a hidrocarburos ligeros. Los hidrocarburos ligeros son hidrocarburos que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono. Aunque se usa el término "alimentación de hidrocarburos", se debe señalar que el hidrocarburo puede comprender componentes que no se entienden regularmente como estrictamente hidrocarburos, por ejemplo, etanol y dióxido de carbono. Por lo tanto, preferentemente, la alimentación de "hidrocarburos" se selecciona del grupo de hidrocarburos ligeros que tienen de 1-6 átomos de carbono; etanol; bioetanol; biogás (generalmente una mezcla que comprende metano y dióxido de carbono); una mezcla de metano, hidrocarburo y monóxido de carbono; y sus combinaciones. La alimentación de hidrocarburos más preferida es el gas natural.

55 La alimentación anterior se somete a reformado con vapor (RV), es decir, se pone en contacto con H₂O gaseosa bajo condiciones de reformado con vapor.

60 En el proceso de la invención, la etapa de reformado se lleva a cabo a una temperatura relativamente baja, a saber, de 350 °C a 550 °C, con mayor preferencia de 400 a 550 °C. En algunas modalidades, la temperatura máxima puede ser de 500 °C. La presión está en el intervalo de 1 bar a 50 bar. El calor de reacción para el RV se proporciona por sales líquidas fundidas.

5 Pueden usarse una amplia variedad de sales, particularmente mezclas binarias o ternarias. Las mezclas de sales de nitrato inorgánicas son los medios preferidos de almacenamiento y transferencia de calor debido a su combinación muy favorable de densidad, calor específico, reactividad química (muy baja), presión de vapor (muy baja) y costo. Las mezclas de sales permiten proporcionar un punto de fusión más bajo que los componentes puros.

10 Las sales preferidas incluyen las siguientes: Hitec, la cual es una mezcla ternaria de NaNO_2 , NaNO_3 y KNO_3 (40 % en peso, 7 % en peso, 53 % en peso) con un punto de fusión de 120 °C; Hitec XL, la cual es una mezcla ternaria de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_3 y KNO_3 , (aproximadamente 48 % en peso, 7 % en peso, 45 % en peso) con un punto de fusión de 130 °C; Sal Solar, que es una mezcla de sal binaria de NaNO_3 y KNO_3 (60 % en peso, 40 % en peso), con un punto de congelación de 220 °C. Una mezcla de LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 (30 % en peso, 18 % en peso, 52 % en peso) con un punto de fusión de 120 °C. Para las sales preferidas también se hace referencia al documento WO 2008/071205 A1 y al documento US 7922931 B1.

15 Para transferir efectivamente el calor de las sales líquidas fundidas a la zona de reformado (reacción), las sales líquidas fundidas tienen un contacto directo de intercambio de calor con la zona de reacción. Preferentemente, las sales líquidas fundidas se proporcionan en un flujo que pasa por la zona de reacción. Con este fin, se hace que el flujo de sales fundidas pase por la zona de reacción, preferentemente a través de una carcasa que rodea la zona de reacción, típicamente un sistema de intercambio de calor de carcasa y tubo. Preferentemente, la sal líquida fundida se pasa en flujo a
20 contracorriente a la trayectoria de la alimentación de reformado de hidrocarburos.

El uso de intercambio de calor directo permite el diseño muy compacto del sistema reactor/separación, especialmente, en la configuración de tubo de carcasa descrita. En particular, este diseño permite un flujo a contracorriente muy efectivo de la sal fundida con un intercambio de calor optimizado.

25 El sistema de reactor de la invención comprende una pluralidad de secciones de reformado con vapor/separación en membrana juntas en un solo confinamiento, pero que tienen una arquitectura abierta como se describió anteriormente.

30 Las sales fundidas tienen preferentemente una temperatura de aproximadamente 400 °C a aproximadamente 580 °C. Se prefiere que la temperatura esté en el intervalo de 450 °C a 550 °C, con la máxima preferencia de 480 °C a 550 ° y con la máxima preferencia de 480 °C a 520 °C.

35 Las sales líquidas fundidas pueden calentarse mediante el uso de diversas fuentes de energía. Si bien esto puede hacerse calentando combustible fósil, este último se prefiere solo como un método complementario de calentamiento. Preferentemente, las sales fundidas se calientan con energía nuclear y, con mayor preferencia con energía disponible de forma natural, tal como energía geotérmica o, con la máxima preferencia, con energía solar.

40 Este último evidentemente tiene grandes ventajas en términos de costos y economía de procesos, y la sostenibilidad ambiental del proceso. Para usar ventajosamente sales fundidas como fluido de transferencia de calor, para conducir la reacción de reformado en el proceso de la invención, se emplea un sistema de calentamiento solar que comprende un arreglo de espejos para crear un nivel de densidad y temperatura de energía solar suficientemente alto, un receptor solar que absorbe la energía solar concentrada y la transfiere al fluido de transferencia de calor, a saber, la sal fundida, una cocción de almacenamiento y/o suplementaria utilizada para almacenar el calor solar o proporcionar calor a las sales líquidas fundidas cuando el sol ya no brilla.

45 La tecnología de sales fundidas, generalmente basada en la mezcla preferida de nitrato de sodio y potasio, es una tecnología conocida para capturar y almacenar energía solar, y para usar el fluido resultante como medio de transferencia de calor. Por medio de antecedentes técnicos sobre el almacenamiento de sales fundidas y la cocción suplementaria, se hace referencia al informe de política 16 de la EASAC, "Concentrating Solar Power" publicado a través de www.easac.eu (noviembre de 2011).

50 En la etapa de reformado, la alimentación de hidrocarburos se pone en contacto con vapor bajo la influencia de un catalizador de reformado. El catalizador comprende preferentemente al menos un metal de transición del Grupo VIII en forma metálica o cerámica. Los catalizadores adecuados no requieren aclaración para la persona experta. Como resultado, se forma una mezcla de gases que comprende hidrógeno y componentes de carbono, es decir, principalmente hidrógeno y dióxido de carbono, con una menor cantidad de monóxido de carbono. Esta mezcla de gases se somete, en la etapa de separación en membrana (b), a ponerse en contacto con una membrana selectiva para hidrógeno. Como resultado de permitir que la mezcla de gases fluya más allá de tal membrana, el hidrógeno se separa (como el filtrado de la membrana), mientras retiene (es decir, como una fracción retenida) una mezcla de gases que comprende componentes de carbono, especialmente CO_2 y una menor cantidad de CO . Preferentemente, la permeación de hidrógeno a través de la membrana se promueve por medio de un gas de barrido. Dicho gas de barrido se selecciona preferentemente del grupo que consiste en vapor, CO_2 y nitrógeno. Por medio de antecedentes técnicos sobre catalizadores adecuados, se hace referencia a Ghenciu, Current Opinion in Solid State and Materials Science 6 (2002) 389-399. Otra referencia a este respecto es Navarro y otros, Hydrogen Production Reactions from Carbon Feedstocks: Fossil Fuels and Biomass; American Chemical Society (publicación web 23/08/2007).

Se conocen membranas para la separación de hidrógeno. Generalmente, estas pueden ser membranas poliméricas o membranas de metal. Se prefieren las membranas de metal, siendo el paladio o las aleaciones de paladio tales como, por ejemplo, el Pd-Ag el más preferido. Por lo tanto, la membrana comprende preferentemente una aleación de un metal seleccionada del grupo que consiste en aleaciones de paladio y aleaciones de plomo sobre un soporte seleccionado de soportes asimétricos porosos que comprenden una barrera intermetálica y cerámica porosa. Si está presente, la barrera intermetálica tiene preferentemente un grosor de 0,5-5 micras y está hecha de TiO₂ o TiN. La aleación de paladio se selecciona preferentemente del grupo que consiste en una aleación de paladio con 10-30 % de plata y una aleación de paladio con 30-45 % de cobre. Con mayor preferencia la membrana tiene un grosor de 0,5-5 micras. La membrana tiene preferentemente una permeabilidad de 30-300 Nm³/m² h bar^{0,5}.

Con el proceso de la invención, es ventajosamente posible producir hidrógeno con un alto grado de pureza, a saber, que van desde 99,99 a 99,999 % en vol. Típicamente, el proceso dará como resultado tanto hidrógeno como dióxido de carbono, y este último se produce en el reactor, así como CO₂ corriente de al menos 80 % de pureza.

La invención también se refiere a un sistema de reactor para conducir el proceso en las diversas modalidades descritas anteriormente.

El sistema de reactor de la invención comprende una pluralidad de secciones de reformado con vapor/separación en membrana, reunidas en un solo confinamiento, que tienen una arquitectura abierta como se describió anteriormente. El sistema opera como un intercambiador de calor de carcasa y tubo dividido en secciones en donde el calentamiento se proporciona mediante sales fundidas en una primera sección y la separación de hidrógeno se lleva a cabo con membranas en una segunda sección. La sección de separación en membrana puede comprender una pluralidad de tubos porosos de acero inoxidable.

La mezcla de reacción fluye a través de los tubos en secciones alternas de reacción/separación en membrana. En la sección de reacción, los tubos se calientan con sal fundida, en la sección de separación en membrana se elimina el gas hidrógeno, preferentemente con la adición de gas de barrido. El gas de barrido permite controlar las condiciones del proceso de separación en membrana, preferentemente la temperatura de la separación en membrana, típicamente 400-450 °C. La sal fundida típicamente tiene una temperatura de 500 °C a 550 °C.

En esta modalidad preferida, la construcción de los tubos en la sección de reacción y la sección de separación en membrana generalmente será diferente. Los tubos del catalizador están hechos preferentemente de acero inoxidable sólido. La sección de separación en membrana comprende preferentemente una pluralidad de tubos porosos de acero inoxidable, que pueden producirse, por ejemplo, por sinterización. Los tubos porosos se recubren primero con un material de barrera, por ejemplo, nitruro de titanio (TiN) y posteriormente se aplica un recubrimiento de paladio o material que contiene paladio para proporcionar la funcionalidad de membrana para separación de hidrógeno. Los tubos pueden estar provistos con bridas para que puedan conectarse a los tubos de la sección de reacción.

Una ventaja de la invención asociada mediante el uso de sal fundida es que puede usarse una alta temperatura, aunque más baja que el típico reformado con vapor. El uso de un líquido mejora la transferencia de calor en comparación con el sistema convencional donde la transferencia de calor se lleva a cabo con un gas (gas de combustión). Debido a la temperatura más baja y la ausencia de un quemador, la transferencia de calor es principalmente convectiva en lugar de radiante.

El sistema de reactor de la presente invención puede usarse tanto horizontalmente como verticalmente. Este último es el preferido. En una configuración vertical, es más fácil tener un empaque homogéneo del catalizador en los tubos en la sección de reacción debido a la gravedad. Hay menos posibilidades de cortocircuito. El tipo de catalizador puede ser un catalizador de reformado con vapor convencional, por ejemplo, un catalizador de tipo de espuma empaquetado al azar de un catalizador de tipo cilindro empaquetado al azar. Un catalizador preferido sería un catalizador a base de metal noble.

Otra ventaja del sistema de reactor de la invención es que la temperatura es más uniforme a lo largo de la longitud del reactor en comparación con los sistemas convencionales de reformado con vapor. Como resultado, es posible seleccionar el grosor del material que sea el mismo en toda la longitud del reactor. Los tubos de reactor de RV convencionales deben tener un grosor de material alto para soportar las altas temperaturas en la sección radiante del reactor y esto conduce a costos adicionales innecesarios en la sección de convección del reactor donde este alto espesor no es necesario. El presente reactor puede construirse con acero 316L que es más barato que el material convencional (molde HK35).

Una ventaja adicional de la invención es que el sistema de reactor es compacto porque los tubos pueden estar más juntos que en un reactor convencional con un quemador. Esto último requiere, para evitar el impacto directo de la llama sobre los tubos, una distancia mínima entre los tubos y los quemadores. Esto típicamente conduce a un sistema relativamente grande.

Por lo tanto, en un aspecto, la invención presenta un sistema de reactor de la reivindicación 7 para la producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos mediante el reformado con vapor y separación de hidrógeno en membrana, el sistema comprende uno o más conjuntos que comprenden una unidad de reformado con vapor y, aguas abajo del mismo, unidad de separación en membrana, en donde la unidad de reformado con vapor es un reactor provisto de un lecho de catalizador

y con una o más unidades de transferencia de calor de fluido, particularmente una carcasa que rodea un tubo del reactor, que permite la transferencia de calor al reactor, y la unidad de separación en membrana comprende uno o más membranas selectivas de hidrógeno, en donde tales unidades de transferencia de fluido están en comunicación de fluidos con un sistema de calentamiento para calentar sales por energía solar para proporcionar sales líquidas fundidas.

5

El sistema de calentamiento comprende preferentemente:

- un sistema de concentración mediante el uso de espejos para crear un nivel suficientemente alto de densidad de energía y de temperatura;

10

- un receptor solar para absorber la energía solar concentrada y transferirla. Dicha transferencia será al fluido de calentamiento, a saber, las sales fundidas. Se prefiere además que el sistema de reactor comprenda un almacenamiento para calor solar, por ejemplo, un tanque de almacenamiento para sales fundidas. Además, teniendo en cuenta el hecho de que la energía solar no siempre estará disponible, o estará disponible en diferentes potencias, el sistema de reactor comprende además preferentemente, además del calentamiento por energía solar, un sistema de disparo complementario, por ejemplo, basado en el calentamiento del combustible convencional, permitiendo la transferencia de calor independientemente de la disponibilidad de energía solar.

15

En el sistema de reactor de la invención, el fluido de calentamiento (sales fundidas) provisto en una zona de calentamiento que es una cubierta que rodea la zona de reacción, tal como un tubo del reactor.

20

La invención se ilustra en adelante con referencia a las figuras y al ejemplo. La invención no está limitada a los mismos, sino solo a las reivindicaciones. Donde el término "que comprende" se usa en la presente descripción y reivindicaciones, no excluye otros elementos o etapas. Donde un artículo indefinido o definido se usa para referirse a un sustantivo singular, por ejemplo "a", "un", "el/la", estos incluyen el plural de esos sustantivos a menos que algo diferente esté específicamente indicado.

25

La figura 1 muestra el reactor de RVM que consiste de una serie de 3 reacciones + módulos de separación. La figura 2 muestra una sección transversal del mismo a la altura de la sección "II"- "II".

30

La figura 3 muestra un diagrama esquemático del reformador con vapor de membrana calentado por sales líquidas fundidas, donde las zonas de reacción seguidas de las zonas de separación (5 en total).

[0058] En las figuras, las secciones 11, 12 y 13 son las zonas de reacción donde el catalizador se carga en los tubos y en los depósitos 16, 17 y 18 las sales líquidas fundidas circulan en contracorriente.

35

Las secciones 21, 22 y 23 son las zonas de separación de H₂ que consisten de tubos donde la membrana se coloca en la parte exterior del tubo del soporte de metal poroso y se separa de tal soporte mediante una barrera intermetálica hecha, por ejemplo, de TiN o TiO₂.

40

En el lado de la carcasa de dichas secciones el N₂, el CO₂ o el vapor se recirculan como agente de barrido para reducir la presión parcial de H₂ y tener una mayor fuerza motriz para la separación de H₂. La temperatura del gas de barrido también se puede controlar para ajustar la temperatura de la membrana.

45

La mezcla de vapor de alimentación ingresa a la entrada de gas 30, mientras que el CO₂ alcanza las salidas de la corriente desde la salida de gas 40. Tal efluente que contiene principalmente CO₂, CO y H₂ puede estar sujeto a una reacción de cambio adicional a 200-300 °C para reducir el contenido de CO a menos de 0,1 % en vol. y tener un CO₂ contenido superior al 80 % en vol. en base seca.

50

El hidrógeno se recoge en la parte de la cubierta de dichas secciones, el nivel de CO en dicha corriente puede variar de 10 ppm a 200 ppm.

55

La geometría propuesta es básicamente independiente de la permeabilidad de la membrana que, sin embargo, determina la extensión de dichas zonas, quedando bastante claro que una mayor permeabilidad de la membrana permite hacer al reactor más compacto. La permeabilidad usada para el diseño preliminar es de 100 Nm³/m².h.bar^{0.5} que es solo 2 veces mayor que la probada en la planta piloto de los autores.

60

Las membranas adecuadas para usar en la presente invención incluyen diversos metales y aleaciones de metal sobre cerámica porosa o soportes de metales porosos. El soporte de membrana preferido es acero inoxidable poroso con una barrera intermetálica depositada. Pd o mejores membranas de aleación de Pd son las preferidas para dicha aplicación. El siguiente ejemplo servirá para ilustrar la invención descrita en la presente descripción. Tal ejemplo se pretende solo como medio de ilustración y no debe interpretarse como que limita el alcance de la invención de ninguna manera.

65

Mientras que la descripción anterior se dirige específicamente a la producción de hidrógeno mediante el reformado con vapor, la invención como se describió también es aplicable a otros tipos de conversiones endotérmicas de hidrocarburos que dan como resultado la formación de hidrógeno, y en donde el hidrógeno se elimina posteriormente. Un ejemplo de esto es la deshidrogenación catalítica de alcanos, como el propano, que da como resultado la formación del alqueno e

hidrógeno correspondientes. En la invención, el reactor de reformado con vapor se reemplaza luego por un reactor de deshidrogenación catalítica.

Se describe un proceso para la producción de hidrógeno en un sistema de reactor que comprende una zona de reacción de deshidrogenación de alcanos que comprende un catalizador de deshidrogenación de alcanos y una zona de separación en membrana que comprende una membrana selectiva para hidrógeno, el proceso que comprende:

(a) una etapa de deshidrogenación de alcanos que comprende someter una alimentación de hidrocarburos a deshidrogenación en dicha zona de reacción de deshidrogenación de hidrocarburos para producir una mezcla de gases que comprende hidrógeno y alqueno;

(b) una etapa de separación en membrana que comprende poner en contacto dicha mezcla de gases con la membrana selectiva de hidrógeno para separar el hidrógeno del alqueno, reteniendo así una mezcla de gases que comprende el alqueno como una fracción retenida;

(c) repetir las etapas (a) y (b) para la fracción retenida de la etapa (b);

en donde el calor para la etapa de reformado (a) se proporciona por líquido fundido

La invención proporciona un sistema de reactor a partir de la reivindicación 7 para la producción de hidrógeno por conversión endotérmica de hidrocarburos, particularmente deshidrogenación catalítica de alcanos y separación de hidrógeno en membrana, que comprende el sistema uno o más conjuntos que comprenden una unidad de conversión de hidrocarburos, particularmente una unidad de deshidrogenación catalítica y, aguas abajo del mismo, una unidad de separación en membrana, en la que la conversión de hidrocarburos, particularmente la unidad de deshidrogenación de alcanos, es un reactor provisto de un lecho de catalizador y con una o más conexiones fluidas, tales como tubos, para el transporte de un fluido calefactor que permite el calor transferir al reactor, y la unidad de separación en membrana comprende una o más membranas selectivas de hidrógeno, en donde dichas conexiones fluidas están en comunicación de fluidos con un sistema de calentamiento para calentar sales por energía solar para proporcionar sales líquidas fundidas.

EJEMPLO

Un reactor simulado para producir 5 Nm³/h de hidrógeno puro se desarrolló para demostrar la validez de esta invención. El reactor simulado, como se describe generalmente en la figura 1, consistió en 5 etapas de reacción seguidas de la separación de H₂.

Se alcanza una conversión de alimentación global de casi 82,5 % a una temperatura de reformado de 530 °C, un factor de eliminación de hidrógeno (FEH) de 65 % y una relación vapor/carbono (V/C) de 4. Al aumentar la relación V/C a la inversa de lo que sucede en un reformado con vapor convencional, la carga de trabajo global absorbida no aumenta significativamente, mientras que la conversión de alimentación se ve fuertemente afectada, ya que es posible ver en la figura 4 donde con una V/C de 5 se alcanza una conversión del 92 %. Se puede lograr una conversión de alimentación más alta aumentando también el número de etapas u operando a una presión más alta. En este último caso, el consumo de alimento por Nm³/h de hidrógeno producido es 2150 Kcal/Nm³ de hidrógeno producido en comparación con 3000-3200 Kcal/Nm³ de hidrógeno producido mediante el uso de tecnologías convencionales. El gas sin reaccionar que sale del sistema tiene un CO₂ contenido de casi 80 % en base seca después de una etapa de cambio de baja temperatura.

Los resultados, en términos de la composición de las corrientes obtenidas en varias etapas y para diversas relaciones C/C se dan en las tablas más abajo. Las tablas 1, 2 y 3 indican la carga de trabajo absorbida debido a un aumento de la relación de vapor a carbono de 3 a 5. En el reactor simulado con 5 etapas de reacción seguidas de la separación de H₂, se detecta un aumento general de la carga de trabajo absorbida inferior al 1 % (de 3845 a 3880 kcal/h) aumentando la relación de vapor a carbono de 3 a 5 manteniendo una producción constante de hidrógeno de 5 Nm³/h. En el caso del reformador tradicional, que trabaja a la misma presión, pero a una temperatura más alta (850 °C), el aumento en la relación de vapor a carbono de 3 a 5 causa un aumento del trabajo absorbido superior al 8 % (de 4550 a 4934 kcal/h). Debido a la alta temperatura de reacción, se requiere más energía térmica para calentar la mezcla de reacción. Cuanto mayor es la cantidad de vapor en la mezcla de reacción, mayor es esta contribución a la carga de trabajo global absorbida.

La figura 5 muestra el porcentaje de aumento de la carga de trabajo absorbida para una producción de hidrógeno de 5 Nm³/h en el caso del reformador tradicional (RT) que funciona a 850 °C y 5 barg con respecto al reactor de membrana (RM) propuesto que funciona a la misma presión y a una temperatura de reformado de 530 °C.

Tabla 1 Resultados **Caso A** (V/C_{mol}; Temperatura de Reformado=530 °C; Presión del Reformador= 5barg; FEH=65 %)

Caso A Componente	Corriente								Caso A Trabajo del Reformador	Caso A						
	0	1	2	3	4	5	RET 5	Qr1		Qr2	Qr3	Qr4	Qr5	TOTAL	Conversion de CH ₄	Producción de H ₂
CH4	25,00%	15,64%	14,33%	12,78%	11,12%	9,39%	10,57%	8,12%	1605 kcal/h	672 kcal/h	588 kcal/h	519 kcal/h	461 kcal/h	3845 kcal/h	69,92%	5Nm ³ /h
CO	0,00%	0,62%	0,89%	1,15%	1,39%	1,62%	1,83%	2,04%								
CO2	0,00%	5,62%	9,16%	12,79%	16,48%	20,21%	22,75%	25,29%								
H2	0,00%	24,34%	21,68%	19,85%	18,39%	17,14%	6,75%	5,12%								
H2O	75,00%	53,78%	53,94%	53,43%	52,62%	51,64%	58,11%	64,88%								

ES 2 780 385 T3

Tabla 2 Resultados **Caso B** ($V/C_{mol}=4$; Temperatura de Reformado=530 °C; Presión del Reformador= 5barg; FEH=65 %)

Caso B	Corriente							Caso B	Trabajo del Reformador	Caso B	
Componente	0	1	2	3	4	5	RET 5			Conversion de CH ₄	
CH ₄	20,00%	11,52%	9,86%	8,04%	6,20%	4,40%	4,89%	Qr1	1638 kcal/h	82,30%	
CO	0,00%	0,54%	0,76%	0,95%	1,10%	1,20%	1,34%	Qr2	678 kcal/h		5Nm ³ /h
CO ₂	0,00%	5,52%	8,93%	12,39%	15,84%	19,25%	21,40%	Qr3	586 kcal/h		
H ₂	0,00%	23,68%	20,88%	18,84%	17,10%	15,43%	6,00%	Qr4	508 kcal/h		
H ₂ O	80,00%	58,74%	59,57%	59,78%	59,77%	59,72%	66,37%	Qr5	439 kcal/h		
								TOTAL	3849 kcal/h		

Tabla 3 Resultados **Caso C** ($V/C_{mol}=5$; Temperatura de Reformado=530 °C; Presión del Reformador= 5barg; FEH=65 %)

Caso C	Corriente							Caso C	Trabajo del Reformador	Caso C	
Componente	0	1	2	3	4	5	RETS			Conversion de CH ₄	
CH ₄	16,67%	8,85%	7,02%	5,14%	3,34%	1,76%	1,93%	Qr1	1698 kcal/h	91,45%	
CO	0,00%	0,48%	0,66%	0,79%	0,87%	0,86%	0,94%	Qr2	692 kcal/h		5Nm ³ /h
CO ₂	0,00%	5,38%	8,65%	11,89%	15,03%	17,99%	19,67%	Qr3	589 kcal/h		
H ₂	0,00%	22,97%	19,99%	17,67%	15,50%	13,14%	5,03%	Qr4	496 kcal/h		
H ₂ O	83,33%	62,32%	63,69%	64,51%	65,26%	66,24%	72,43%	Qr5	406 kcal/h		
								TOTAL	3880 kcal/h		

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de hidrógeno en un sistema de reactor que comprende una zona de reacción de reformado con vapor que comprende un catalizador de reformado y una zona de separación en membrana que comprende una membrana selectiva de hidrógeno, en donde el reformado con vapor y la separación de hidrógeno se llevan a cabo en un solo confinamiento en donde la zona de reformado y la zona de separación en membrana son zonas separadas y están dispuestas en serie y operan independientemente entre sí, el proceso que comprende:
 - (a) una etapa de reformado realizada a una temperatura de 350 °C a 550 °C y una presión de 1 bar a 50 bar que comprende someter una alimentación de hidrocarburos ligeros a ponerse en contacto con vapor en dicha zona de reacción de reformado con vapor para producir una mezcla de gases que comprende hidrógeno y componentes de carbono;
 - (b) una etapa de separación en membrana que comprende poner en contacto dicha mezcla de gases que comprende hidrógeno y componentes de carbono con la membrana selectiva de hidrógeno para separar el hidrógeno de los componentes de carbono, reteniendo así una mezcla de gases que comprende componentes de carbono como una fracción retenida;
 - (c) repetir las etapas (a) y (b) para la fracción retenida de la etapa (b);
 en donde el calor para la etapa de reformado (a) es proporcionada por sales líquidas fundidas, que tienen un contacto directo de intercambio de calor con la zona de reacción de reformado.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde las sales líquidas fundidas se calientan mediante energía nuclear, energía geotérmica o energía solar.
3. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las sales líquidas fundidas se proporcionan en un flujo que pasa a través de una carcasa que rodea el reactor, en donde la sal líquida fundida se pasa opcionalmente a contracorriente a la trayectoria de la alimentación de hidrocarburos del reformado.
4. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las sales fundidas tienen una temperatura de desde 400 °C a 580 °C, preferentemente de desde 450 ° a 550 °C.
5. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la alimentación de hidrocarburos se selecciona del grupo de hidrocarburos ligeros que tienen de 1-6 átomos de carbono; etanol; bioetanol; biogás; una mezcla de metano, hidrocarburo y monóxido de carbono; y sus combinaciones, y en donde las sales fundidas comprenden preferentemente una mezcla binaria de nitrato de sodio y nitrato de potasio.
6. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde se usa un gas de barrido para promover la permeación de hidrógeno a través de dicha membrana y/o para controlar las condiciones del proceso de la membrana de separación, en donde el gas de barrido se selecciona preferentemente del grupo que consiste en vapor, CO₂ y nitrógeno.
7. Un sistema de reactor para la producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, el sistema que comprende uno o más conjuntos que comprenden una unidad de reformado con vapor o una unidad de conversión de hidrocarburos y, aguas abajo, una unidad de separación en membrana, en donde el reformado con vapor o la unidad de conversión de hidrocarburos es un reactor proporcionado con un lecho del catalizador y con una o más conexiones de fluido, como tubos, para el transporte de un fluido de calentamiento que permite la transferencia de calor al reactor, en donde dicha unidad de reformado con vapor o unidad de conversión de hidrocarburos comprende una carcasa que rodea el zona de reacción, y en consecuencia la unidad de separación en membrana comprende una o más membranas selectivas de hidrógeno, y en donde dichas conexiones fluidas están en comunicación de fluidos con un sistema de calentamiento para calentar sales por energía solar para proporcionar sales líquidas fundidas en dicha carcasa.
8. Un sistema de reactor de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el sistema de calentamiento comprende:
 - un sistema de concentración mediante el uso de espejos para crear un nivel suficientemente alto de densidad de energía y de temperatura;
 - un receptor solar para absorber la energía solar concentrada y transferirla, el sistema opcionalmente que comprende además un almacenamiento de calor solar, el sistema opcionalmente que comprende además un sistema de combustión complementario que permite la transferencia de calor independientemente de la disponibilidad de energía solar.
9. Un sistema de reactor de acuerdo con las reivindicaciones 7 u 8, en donde los tubos se proporcionan como zonas de calentamiento que rodean las zonas del reactor, en donde la membrana comprende opcionalmente una aleación de metal seleccionada del grupo que consiste en aleaciones de paladio y aleaciones de plomo en un soporte seleccionado de soportes asimétricos porosos que comprenden una barrera intermetálica, y cerámica porosa, en donde el soporte opcionalmente comprende una barrera intermetálica que tiene un grosor de 0,5-5 micras y está hecha de TiO o TiN.

ES 2 780 385 T3

10. Un sistema de reactor de acuerdo con la reivindicación 9, en donde la aleación de paladio se selecciona del grupo que consiste en una aleación de paladio con 10-30 % de plata y una aleación de paladio con 30-45 % de cobre.
- 5 11. Un sistema de reactor de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en donde la membrana tiene un grosor de 0,5-3 micras.
12. Un sistema de reactor de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, en donde la membrana tiene una permeabilidad en el intervalo de $30 \text{ Nm}^3/\text{m}^2 \text{ h bar}^{0,5}$ hasta $300 \text{ Nm}^3/\text{m}^2 \text{ h bar}^{0,5}$.
- 10 13. Un sistema de reactor de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12, en donde el catalizador comprende al menos un metal de transición del Grupo VIII en forma de metálica o cerámica.
14. Un sistema de reactor de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 13, que comprende más de uno de dichos conjuntos, en donde el sistema de reactor comprende tubos para el flujo de la mezcla de reacción, y en donde dichas unidades de reformado con vapor o unidades de conversión de hidrocarburos se alternan con dichas unidades de separación en membrana, de modo que en funcionamiento dicha mezcla de reacción fluye a través de dichos tubos en dichas secciones alternas.
- 15 15. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, realizado en un sistema de reactor de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 14.
- 20

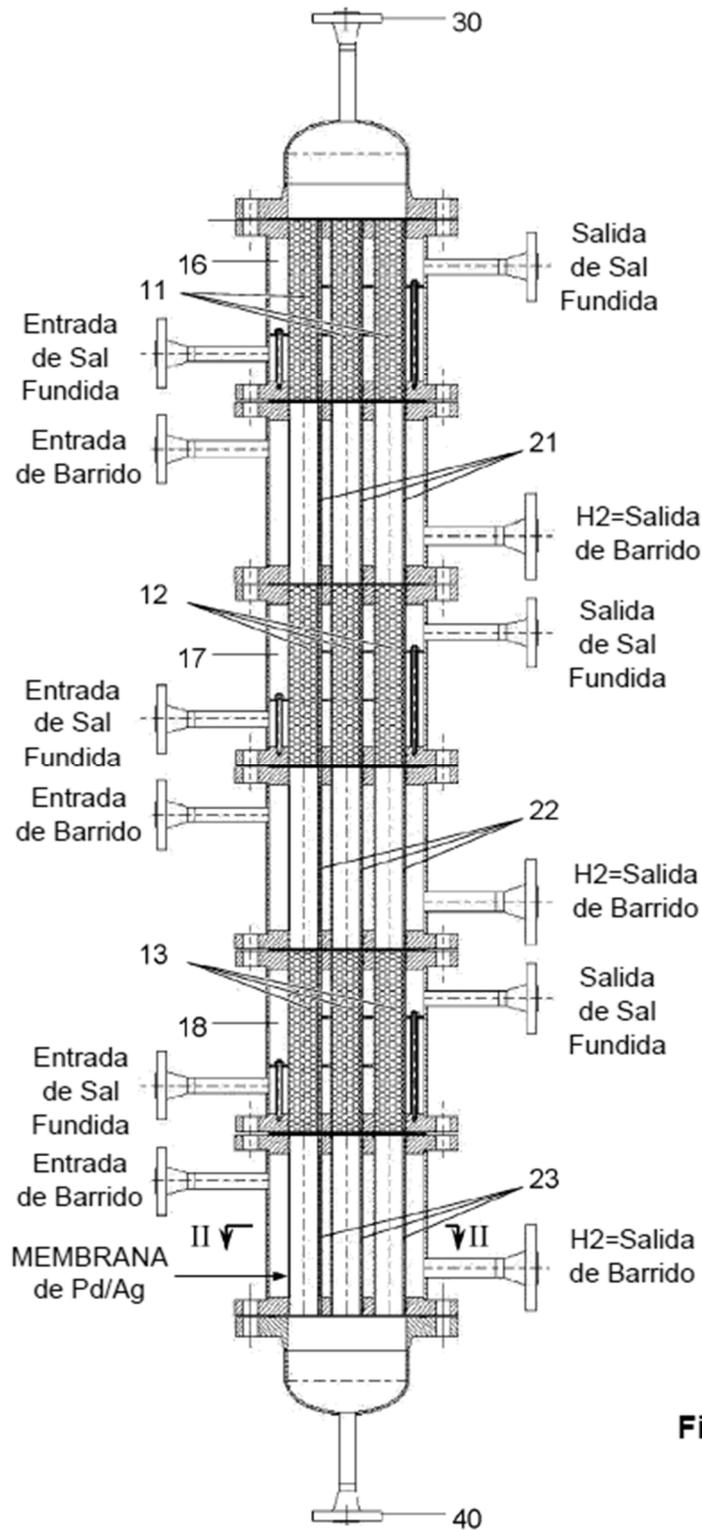


Figura 1

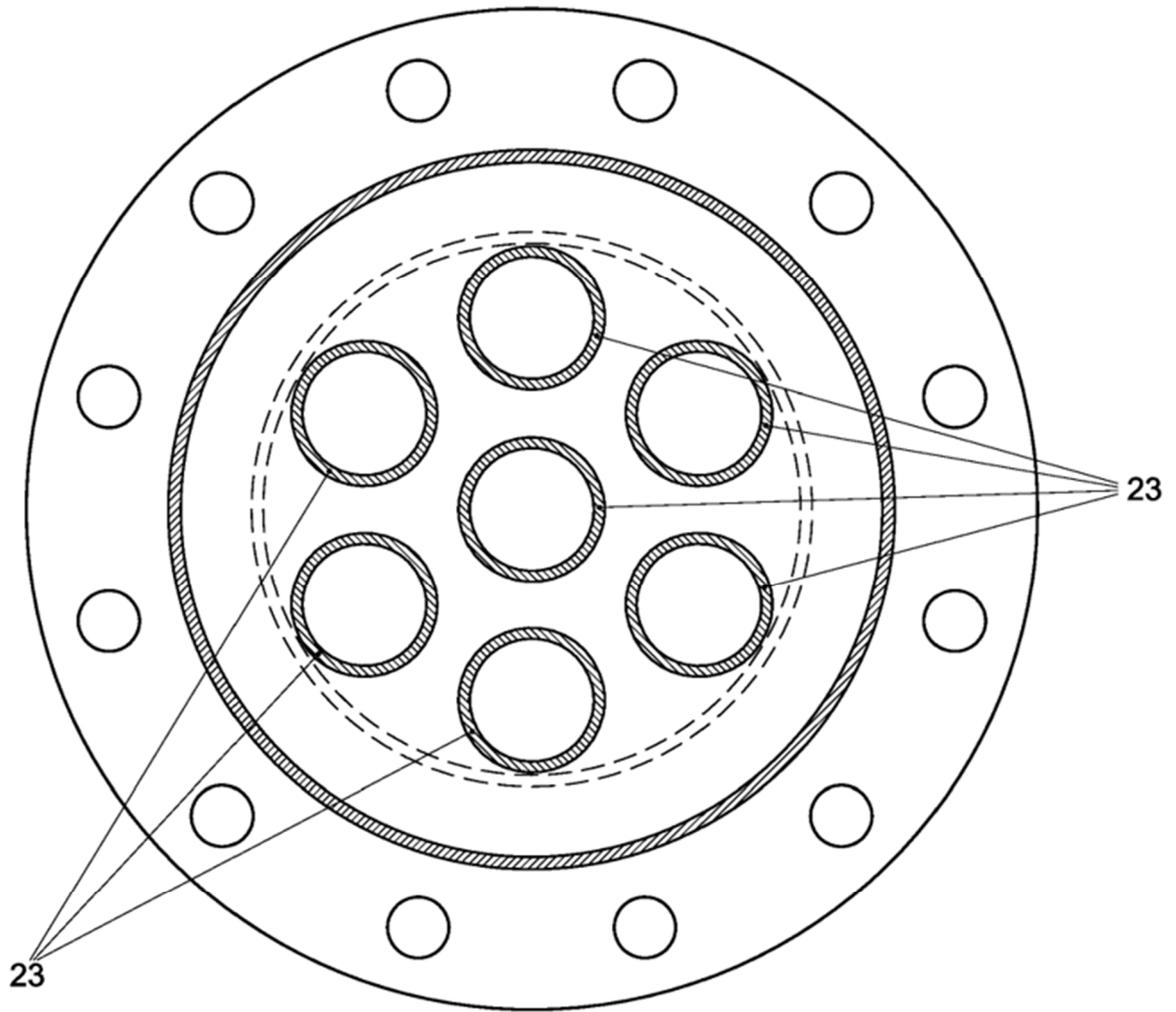


Figura 2

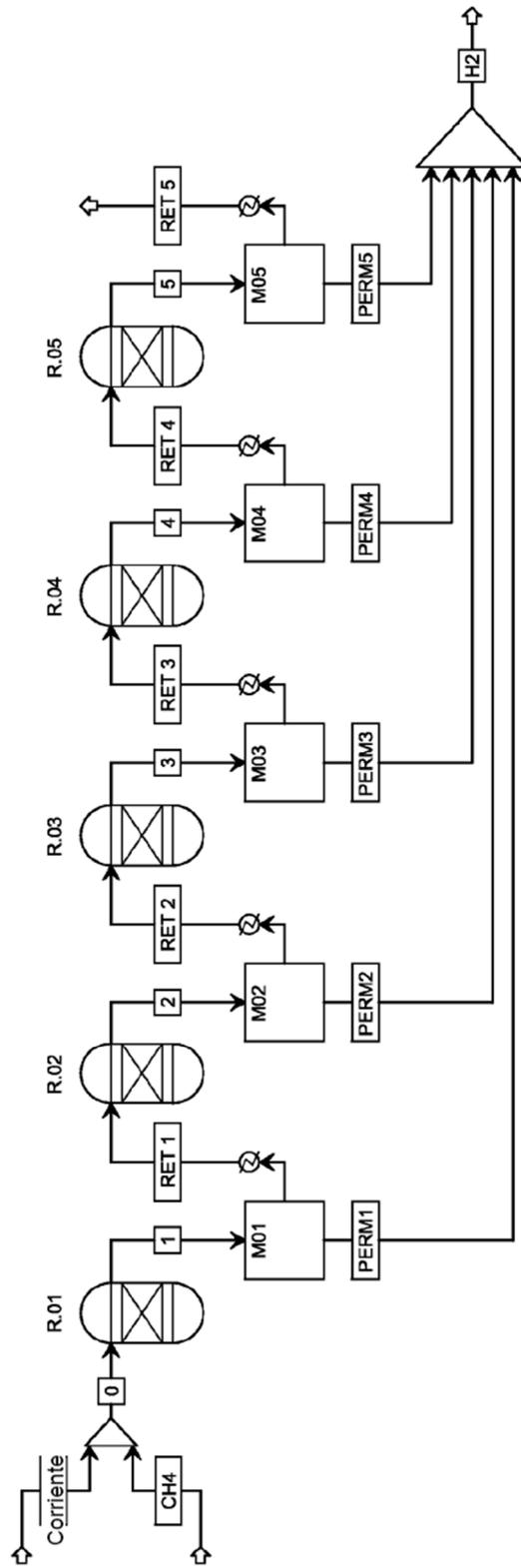


Figura . 3

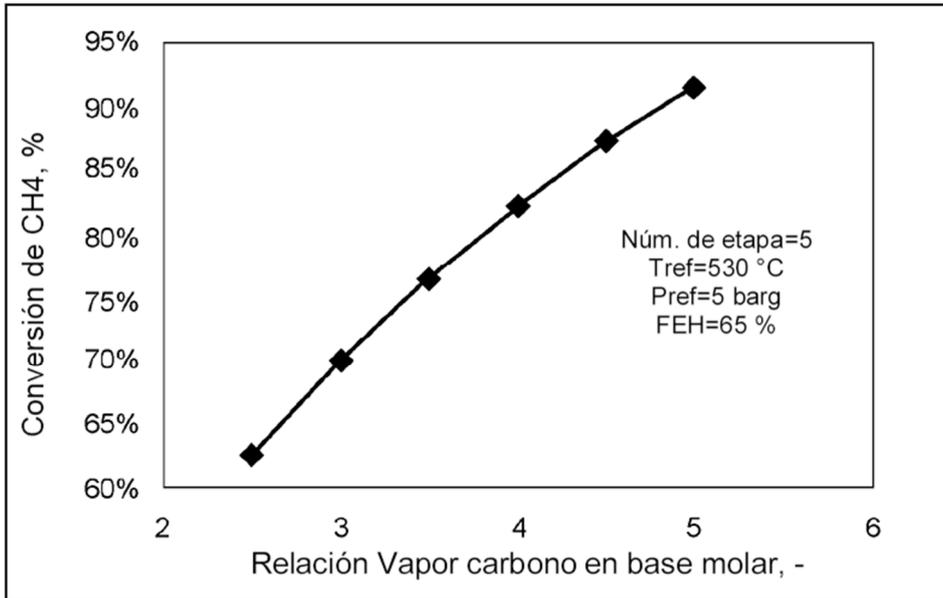


Figura 4

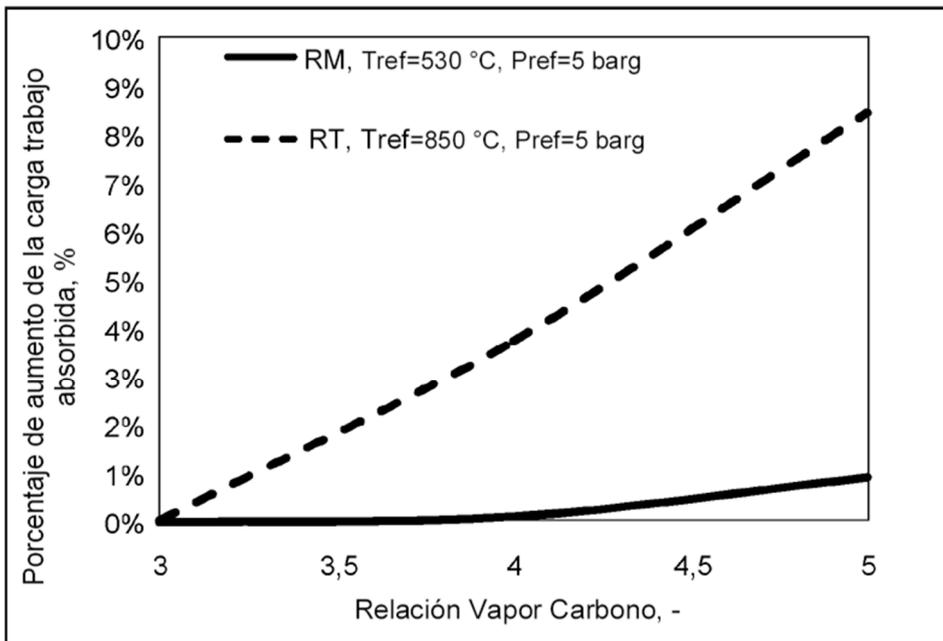


Figura 5