

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 796 480**

51 Int. Cl.:

**C01B 3/32** (2006.01)

**B01J 8/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.05.2017 PCT/IB2017/053165**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.12.2017 WO17208142**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.05.2017 E 17731292 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2020 EP 3464172**

54 Título: **Método para el reformado con vapor estable de etanol**

30 Prioridad:

**31.05.2016 IT UA20164008**

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

**27.11.2020**

73 Titular/es:

**KT - KINETICS TECHNOLOGY S.P.A. (100.0%)  
Viale Castello della Magliana 27  
00148 Roma, IT**

72 Inventor/es:

**IAQUANIELLO, GAETANO;  
PALO, EMMA;  
PALMA, VINCENZO;  
RICCA, ANTONIO y  
RUOCCO, CONCETTA**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 796 480 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 para el reformado con vapor estable de etanol

5 Sumario de la invención

Método y aparato para el reformado con vapor estable de etanol, en donde se lleva a cabo un reformado catalítico de etanol en dos recipientes que operan en modo paralelo, ambos rellenos con un catalizador activo para esta reacción, con el primer recipiente que actúa en modo de operación, que genera una corriente rica en hidrógeno, y el recipiente paralelo, que actúa en modo de regeneración, que se hace fluir con vapor con el fin de llevar a cabo la gasificación de compuestos carbonosos depositados en el catalizador.

10

Campo de la invención

15

La invención se refiere a una arquitectura de proceso adecuada para la reacción catalítica del reformado con vapor de etanol caracterizada por un método mejorado para la regeneración del catalizador después de la desactivación química a causa de la formación de coque.

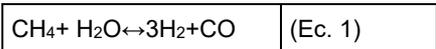
20

Antecedentes de la invención

La escasez de reservas de energía basadas en hidrocarburos y las preocupaciones medioambientales que surgen del uso de combustibles fósiles están impulsando el desarrollo de procesos químicos sostenibles basados en el despliegue de fuentes renovables. Se espera que la producción y utilización de hidrógeno limpio se convierta en una solución factible para una producción de energía descarbonizada [1],

25

En la actualidad, el H<sub>2</sub> se genera, principalmente, mediante el reformado con vapor de metano (Ec. 1). Sin embargo, con el fin de explotar la madurez de la tecnología de reformado y, al mismo tiempo, limitar los problemas relacionados con las emisiones, el reformado de etanol se considera una ruta prometedora para la producción de hidrógeno.



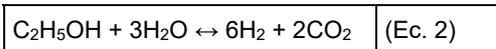
30

El bioetanol (es decir, el etanol producido a partir de biomasa) como fuente de hidrógeno tiene varios beneficios; por ejemplo, este garantiza la neutralidad de emisión de CO<sub>2</sub> (el dióxido de carbono producido mediante la conversión de etanol se consumirá durante el crecimiento de la biomasa) y tal solución acuosa (del 10-18 % en peso en etanol [2]) se puede emplear directamente para el reformado con vapor, evitando así los costes caros de la separación del agua y aumentando la eficacia energética global del proceso.

35

Las rutas típicas para la producción de hidrógeno a partir de etanol incluyen el reformado con vapor, la oxidación parcial y el reformado con vapor oxidativo. El reformado con vapor de etanol (Ec. 2) puede producir posiblemente una alta cantidad de hidrógeno por mol de reactivo convertido sin la formación de ningún subproducto salvo el dióxido de carbono (de acuerdo con la estequiometría, se hicieron reaccionar 6 mol de H<sub>2</sub> con respecto a 1 mol de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH).

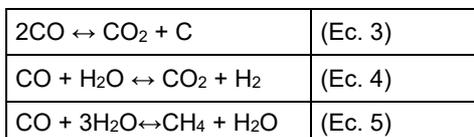
40



45

Desde un punto de vista termodinámico, las altas temperaturas y las relaciones molares de vapor/etanol promueven el rendimiento de H<sub>2</sub>: se puede lograr un rendimiento de hidrógeno de 5,1 (mol<sub>H<sub>2</sub></sub>/mol<sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</sub>) a 700 °C y una relación de vapor respecto a etanol de 6. Por otro lado, la temperatura moderada y el alto contenido de agua en la mezcla de reformado pueden limitar la formación de monóxido de carbono, evitando así su fácil conversión en coque a través de la reacción de Boudouard (Ec. 3). Además, un contenido reducido de monóxido de carbono en el gas aguas abajo puede dar como resultado un menor impacto de las fases de purificación adicionales (p. ej., la unidad de cambio de agua-gas (Ec. 4)). El equilibrio de energía en el sistema demostró que, a altas temperaturas, la contribución de las reacciones de reformado con vapor da como resultado un marcado aumento de la entalpía global, potenciando la endotermicidad del proceso. Por otro lado, a una temperatura más baja, la contribución exotérmica del cambio de agua-gas (Ec. 4) y las reacciones de metanización (Ec. 5) reduce el suministro de calor externo y la penalización energética global; el punto autotérmico (T<sub>reac.</sub> = T<sub>prod.</sub>), en el que el sistema es completamente autosuficiente térmicamente, depende de las relaciones de alimentación de vapor/etanol y la presión de operación.

50



La distribución típica de productos de la reacción de reformado con vapor de etanol, de acuerdo con las evaluaciones

termodinámicas, da como resultado tasas considerables de producción de hidrógeno por encima de 500 °C y altos rendimientos de metano a T < 450 °C (Figura 1).

Sin embargo, dependiendo de las condiciones de operación seleccionadas (temperatura, presión parcial de etanol, relación molar de vapor respecto a etanol, velocidad espacial) y el catalizador usado, se pueden observar diferentes vías de reacción, que reducen la selectividad de producto que se desea. En particular, la fácil transformación del etanol en acetaldehído, etileno, acetona u otros subproductos a través de la descomposición (no considerada en la Figura 1), la deshidrogenación y la reacción de deshidratación afecta en gran medida a los rendimientos de H<sub>2</sub>, pero, sobre todo, podría representar precursores de compuestos carbonosos que, depositados en el catalizador, determinan su desactivación irreversible y, por consiguiente, limitan la aplicación del proceso a nivel industrial.

Las principales vías responsables de la deposición de coque incluyen la descomposición de metano (Ec. 6), la reacción de Boudouard (Ec. 3) y la polimerización de etileno (Ec. 7) [3]. Como alternativa, la formación de carbono a partir de etileno se podría producir a través de la descomposición, seguida de la acumulación y polimerización de los átomos de carbono (Ec. 8).

$\text{CH}_4 \leftrightarrow 2\text{H}_2 + \text{C}$	(Ec. 6)
$\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{polímeros} \rightarrow \text{coque}$	(Ec. 7)
$\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow 2\text{C} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{coque}$	(Ec. 8)

Las temperaturas de reacción bajas, generalmente, favorecen el mecanismo de Boudouard, mientras que la (Ec. 6) es la ruta principal a altas temperaturas. Además, dependiendo de la temperatura de reacción, se puede producir carbono tanto amorfo como grafitizado.

Por consiguiente, existe un gran interés en la literatura por hallar una manera de potenciar la estabilidad del catalizador.

Desde un punto de vista industrial, las condiciones de operación a las que operar el proceso se ven afectadas por varios parámetros. Sobre la base de las consideraciones anteriores y teniendo en cuenta que la selección adecuada de la temperatura puede garantizar una reducción considerable de la potencia térmica externa y la penalización energética global, la oportunidad de realizar el reformado con vapor de etanol a T < 600 °C parece muy prometedora. Sin embargo, la elección de llevar a cabo una reacción de reformado con vapor en los intervalos de baja temperatura y/o alta presión (para explotar las reacciones exotérmicas) puede afectar negativamente a la estabilidad del catalizador debido a los fenómenos de coque. Por otro lado, las operaciones de exceso de agua, a pesar de que pueden minimizar la selectividad de carbono, implican un crecimiento significativo en los costes de operación variables de la planta. Por lo tanto, el principal desafío de la intensificación del proceso de reformado de etanol radica en el desarrollo de catalizadores activos a baja temperatura y resistentes al coque. Varios metales nobles (Pt, Pd, Ru, Rh, Ir) / no nobles (Co, Ni) soportados en diferentes óxidos [1], así como formulaciones más complejas (incluyendo las perovskitas) se indicaron como catalizadores adecuados activos para la reacción de reformado con vapor de etanol. Sin embargo, el principal inconveniente de tales formulaciones estaba representado por la estabilidad deficiente afectada por la formación de coque sobre la superficie. Se han realizado varios intentos en la literatura para mejorar la resistencia del catalizador a la desactivación, por ejemplo, a través de la adición de CeO<sub>2</sub> y La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a los catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o mediante la adición de un segundo metal que puede inducir cambios significativos en las propiedades catalíticas del sistema final [4,5]. Sin embargo, a pesar de la gran cantidad de trabajo realizado en la literatura para hacer que el catalizador sea menos propenso a la desactivación en la formación de coque, todavía se demuestra una falta de información sobre la estabilidad del catalizador en los ensayos a largo plazo, en particular, cuando la temperatura de operación es por debajo de 600 °C y a altas presiones parciales de etanol.

Por consiguiente, resultaría deseable proporcionar un método y una arquitectura para mejorar la estabilidad del catalizador en el intervalo de temperatura entre 300 y 600 °C y a presiones parciales de etanol de operación relativamente altas.

Una posibilidad se puede basar en el reconocimiento de que no resulta posible excluir completamente la deposición sobre el coque en el catalizador; por consiguiente, resulta necesaria una regeneración periódica del mismo.

Este proceso no es novedoso en el estado de la técnica, dado que la tecnología comercializada para la deshidrogenación selectiva de propano en propileno todavía considera una serie de reactores paralelos, con algunos de los mismos en el procesamiento de la alimentación de etanol y los otros en la regeneración *in situ* del catalizador con corriente de aire. Este tipo de regeneración prevé una oxidación del coque depositado en el catalizador con la consiguiente liberación de calor. Sin embargo, se debe tener en cuenta que, durante este proceso de regeneración, se puede producir un mecanismo adicional de desactivación, debido a la aglomeración de partículas de catalizador (sinterización), a causa de la exposición del catalizador a alta temperatura y, por consiguiente, a una reducción en el área de superficie específica activa. Las regeneraciones periódicas del lecho catalítico (para quemar el coque depositado) hacen que la desactivación de sinterización sea grave. Se hace referencia, p. ej., a la "Chemical Process Technology" de J.A. Moulijn, M. Makkee, A. van Diepen (2001) Wiley.

Por consiguiente, resultaría deseable proporcionar un método y una arquitectura para regenerar la actividad de catalizador después de la deposición de coque, sin pérdida de actividad a causa de los fenómenos de sinterización de especies activas.

5

#### Sumario de la invención

Con el fin de abordar mejor uno o más de los deseos anteriores, la invención presenta, en un aspecto, una arquitectura para el reformado catalítico de etanol, donde la reacción se lleva a cabo en dos recipientes que operan en paralelo, con el primero que genera la corriente rica en hidrógeno y el recipiente paralelo que se hace fluir con vapor a alta temperatura con el fin de llevar a cabo la gasificación de compuestos carbonosos.

10

Otros aspectos y ventajas resultarán evidentes a partir de los siguientes dibujos, la siguiente descripción detallada y las reivindicaciones adjuntas.

15

#### Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra la distribución de producto termodinámico en el reformado con vapor de etanol; la Figura 2 muestra un reactor de reformado con vapor de etanol, con dos recipientes que operan en paralelo, en modo de operación/regeneración.

20

#### Descripción detallada de la invención

De acuerdo con la invención, la reacción de reformado con vapor de etanol y regeneración del catalizador se llevan a cabo en recipientes paralelos, de acuerdo con la Figura 2.

25

La invención se basa en el hecho de que mientras un recipiente se hace fluir con una corriente gaseosa rica en etanol para generar una mezcla de productos que contienen hidrógeno, el recipiente paralelo se hace fluir con vapor sobrecalentado para regenerar el catalizador. De esta manera, el sistema global se opera continuamente en modo de operación/regeneración.

30

De acuerdo con la Figura 2, el reformado catalítico de etanol se lleva a cabo en dos recipientes que operan en paralelo, con el primero, 1, que genera la corriente rica en hidrógeno, y el recipiente paralelo 2, que se hace fluir con vapor sobrecalentado a alta temperatura con el fin de llevar a cabo la gasificación de compuestos carbonosos.

35

En particular, cuando el recipiente 1 está en operación, el recipiente 2 está en regeneración. En tal configuración, la corriente gaseosa rica en etanol se dirige a presión a través de la válvula V-01 al primer recipiente 1 y los productos de reacción, que contienen hidrógeno, se recogen a través de la válvula V-02 para las etapas de conversión aguas abajo. Al mismo tiempo, una corriente de vapor sobrecalentado a baja presión se dirige al recipiente 2 para la regeneración a través de la válvula V-04 y los productos de regeneración, principalmente, vapor y CO<sub>2</sub>, se recogen a través de la válvula V-03.

40

Por el contrario, cuando el recipiente 2 está en operación, la corriente gaseosa rica en etanol se dirige a presión a través de la válvula V-01 al recipiente 2 y los productos de reacción, que contienen hidrógeno, se recogen a través de la válvula V-02 para las etapas de conversión aguas abajo. Al mismo tiempo, una corriente de vapor a baja presión se dirige al recipiente 1 para la regeneración del catalizador a través de la válvula V-04 y los productos de regeneración, principalmente, vapor y CO<sub>2</sub>, se recogen a través de la válvula V-03.

45

El reformado catalítico de etanol se realiza en presencia de vapor. La cantidad de vapor alimentado al reactor se selecciona para lograr las relaciones óptimas de vapor/etanol en la materia prima para potenciar el rendimiento del proceso. Preferentemente, la relación de vapor/etanol en la materia prima debe estar en el intervalo de 2:1-6:1, más preferentemente en el intervalo de 3:1-5:1, todavía más preferentemente en el intervalo de 4:1-4,5:1. Se debe resaltar que la presencia de exceso de vapor en la materia prima permite inhibir la formación de compuestos carbonosos en el catalizador.

50

En la realización preferida, la temperatura de reacción seleccionada para reducir la penalización energética, al tiempo que se mantiene un alto rendimiento de hidrógeno, está en el intervalo de 300-600 °C, preferentemente en el intervalo de 450-550 °C, todavía más preferentemente a 500 °C.

55

En la realización preferida, la presión de reacción de operación seleccionada está en el intervalo de 1.000-3.000 kPa (10-30 bares), preferentemente en el intervalo de 1.500-2.500 kPa (15-25 bares), todavía más preferentemente a 2.000 kPa (20 bares).

60

La regeneración del catalizador se realiza en presencia de vapor sobrecalentado a alta temperatura y baja presión. En la realización preferida, la temperatura de regeneración seleccionada está en el intervalo de 400-600 °C, preferentemente en el intervalo de 450-575 °C, todavía más preferentemente a 550 °C.

65

En la realización preferida, la presión de regeneración de operación seleccionada está en el intervalo de 110-700 kPa (1,1-7 bares), más preferentemente de 110-500 kPa (1,1-5 bares), todavía más preferentemente a 300 kPa (3 bares).

5 Referencias

1. Chi-Shen Lee "Ethanol reforming catalyst composition and method of producing ethanol reforming catalyst". N.º US 2014/0213440 A1, 31 de julio de 2014.
2. A.L.A. Marinho, R.C. Rabelo-Neto, F.B. Noronha, L.V. Mattos, Appl. Catal. A: Gen. 520 (2016) 53-64.
- 10 3. A.L.A. Marinho, R.C. Rabelo-Neto, F.B. Noronha, L.V. Mattos, Appl. Catal. A: Gen. 520 (2016) 53-64.
4. L. Zhao, T. Han, H. Wang, L. Zhang, Y. Liu, Appl. Catal. B: Environ. 187 (2016) 19-29.
5. V. Palma, F. Castaldo, P. Ciambelli, G. Iaquaniello, Appl. Catal. B: Environ. 145 (2014) 73-84.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un método para el reformado con vapor estable de etanol, en donde se lleva a cabo un reformado catalítico de etanol en dos recipientes que operan en modo paralelo, ambos rellenos con un catalizador activo para esta reacción, caracterizado por que mientras el primer recipiente, que actúa en modo de operación de reformado, se hace fluir con una corriente gaseosa rica en etanol a presión para generar una corriente rica en hidrógeno, el segundo recipiente paralelo, que actúa en modo de regeneración, se hace fluir con vapor sobrecalentado a una presión más baja que la anterior con el fin de llevar a cabo la gasificación de los compuestos carbonosos depositados en el catalizador, en donde la temperatura de regeneración es más alta que la temperatura de reformado, siendo ambas temperaturas más bajas de o iguales a 600 °C.
- 10
- 15 2. El método de la reivindicación 1, donde el reformado catalítico de etanol se lleva a cabo con una relación de vapor/etanol en la materia prima en el intervalo de 2:1-6:1, más preferentemente en el intervalo de 3:1-5:1, todavía más preferentemente en el intervalo de 4:1-4,5:1.
- 20 3. El método de la reivindicación 1, donde el reformado catalítico de etanol se lleva a cabo en el intervalo de temperatura de 300-600 °C, preferentemente en el intervalo de 450-550 °C, todavía más preferentemente a 500 °C.
- 25 4. El método de la reivindicación 1, donde el reformado catalítico de etanol se lleva a cabo en el intervalo de presión de 1.000-3.000 kPa (10-30 bares), preferentemente en el intervalo de 1.500-2.500 kPa (15-25 bares), todavía más preferentemente a 2.000 kPa (20 bares).
- 30 5. El método de la reivindicación 1, donde la regeneración del catalizador se lleva a cabo con vapor sobrecalentado.
6. El método de la reivindicación 1, donde la temperatura de regeneración del catalizador está en el intervalo de 400-600 °C, preferentemente en el intervalo de 450-575 °C, todavía más preferentemente a 550 °C.
7. El método de la reivindicación 1, donde la presión de regeneración del catalizador está en el intervalo de 110-700 kPa (1,1-7 bares), más preferentemente de 110-500 kPa (1,1-5 bares), todavía más preferentemente a 300 kPa (3 bares).

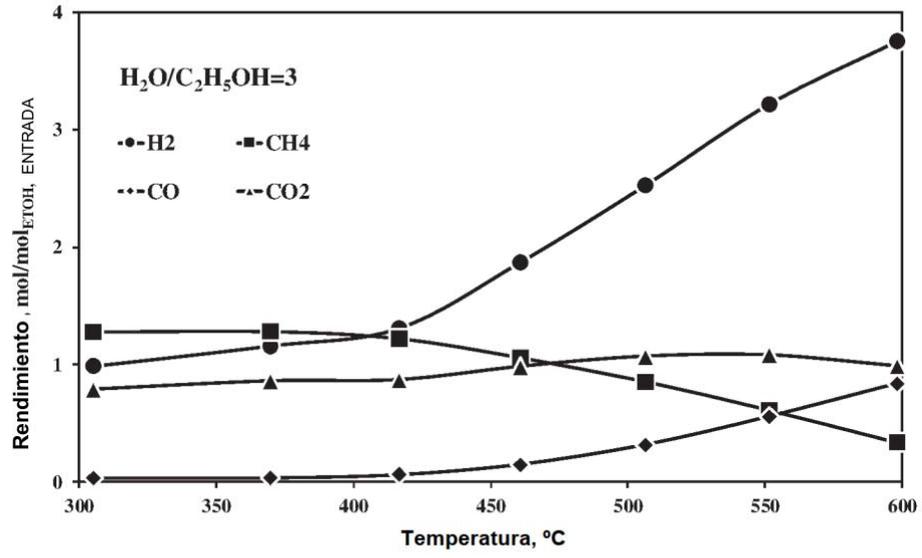


Fig.1

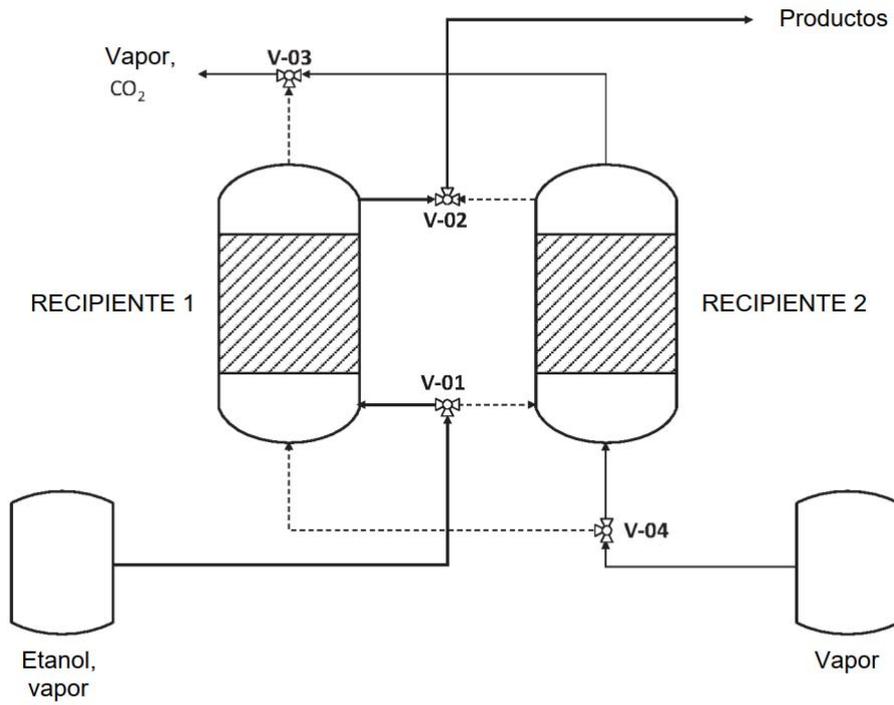


Fig. 2