



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 907**

51 Int. Cl.:

C07C 1/10 (2006.01)

C07C 1/04 (2006.01)

C07C 9/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05701134 .8**

96 Fecha de presentación : **24.01.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1751078**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.02.2007**

54 Título: **Procedimiento para la generación sintética de metano.**

30 Prioridad: **12.02.2004 EP 04003198**
25.03.2004 EP 04007144

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.05.2011

73 Titular/es: **PAUL SCHERRER INSTITUT**
Center for Radiopharmaceutical Science
5232 Villigen PSI, CH

72 Inventor/es: **Seemann, Martin;**
Biollaz, Serge y
Stucki, Samuel

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 358 907 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la generación sintética de metano.

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para la generación sintética de metano a partir de una mezcla de gas de alimentación procedente de un proceso de gasificación de biomasa, dicha mezcla de gas de alimentación comprende monóxido de carbono, hidrógeno, vapor de agua, componentes C_2 e hidrocarburos aromáticos.
- Es intención de la comunidad mundial la de reducir la producción de componentes gaseosos con relevancia climática, tales como los clorofluorocarbonos (CFC) y el dióxido de carbono. Para el dióxido de carbono la comunidad mundial se comprometió a reducir la producción en la próxima década en el ámbito de aproximadamente del 10 al 15%, dependiendo del país y su compromiso con el acuerdo de Kyoto.
- 10 Los llamados biocombustibles tienen el potencial de influir en el equilibrio del dióxido de carbono tremendamente sobre una base a medio y a largo plazo al ser una fuente relevante para las materias primas renovables, como la madera o biomasa relacionada. El coste estimado se espera en el ámbito de 300 francos suizos por tonelada de CO_2 . Estos costes son bastante baratos en comparación a otras opciones tomadas en el sector del transporte
- 15 Al lado del gas natural (metano) y del hidrógeno, los biocombustibles se califican como alternativa potencial. En combustibles a corto plazo como el RME (biodiésel), están disponibles el alcohol etílico y el biogás; de medio a largo plazo, los biocarburos se producirán según los procesos termoquímico teóricamente ya bien conocidos, que aprovechan un catalizador para transformar un gas de síntesis en el biocombustible deseado, como el alcohol de metilo, la gasolina o el diesel sintéticos, el metano, o el hidrógeno.
- 20 Un combustible más prometedor es el metano que se suministra en realidad como gas fósil y que se puede sustituir por el empleo eficiente de sinergias entre la infraestructura requerida tanto para el gas fósil como para el gas biogénico por el último que se puede producir por fermentación así como por procesos termoquímicos. El estado anterior de la técnica en este aspecto se puede relacionar con US-A-4011058, US-A-3600145, EP-A-0086538, US-A-3927999, US-A-4397964 y WO 88/01611 A.
- 25 Desafortunadamente, una de las materias primas renovables preferida, la madera, no se puede transformar en biogás por fermentación. Por lo tanto, es una tarea crucial proporcionar procesos alternativos eficientes para la generación sintética de metano del gas de síntesis procedente de los procesos de gasificación de la madera.
- 30 Un proceso conocido en la técnica utiliza madera en un reactor de gasificación, tal como FICFB (Fast Internally Circulation Fluidized Bed), que posteriormente requiere esfuerzos no insignificantes para el tratamiento previo del gas de síntesis crudo a fin de permitir la síntesis eficaz y eficiente del metano. En cuanto que la madera es considerada como la materia prima renovable, tiene que ser indicado que el gas de síntesis crudo originado de la etapa de gasificación, se carga con cantidades considerables de hidrocarburos aromáticos y/o de componentes C_2 que son conocidos en la técnica anterior por tener un impacto negativo en la cadena de proceso subsiguiente. Por lo tanto, la eliminación de estos hidrocarburos aromáticos, como el benceno, el tolueno y el naftaleno (BTN), se reconoce por ser un requisito del proceso requerido así como la eliminación de amoníaco NH_3 y del sulfuro de
- 35 hidrógeno H_2S . Desafortunadamente, estos requisitos de proceso adicionales tienden a aumentar el coste de la generación sintética de metano de la madera y reducir la eficacia total.
- 40 Por la razón expuesta anteriormente, el requisito previo crucial para una explotación eficiente de la madera para la generación sintética de metano es encontrar una coordinación optimizada entre los procesos de gasificación, la purificación del gas de síntesis crudo y la generación de metano. De importancia central son las propiedades del catalizador requerido para la generación de metano.
- Por consiguiente, el objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento que permita la generación sintética de metano por una materia prima renovable, incluyendo explícitamente madera y materias relacionadas, de una manera económica y factible.
- 45 Este objetivo se logra de acuerdo a la invención mediante un procedimiento para la generación sintética de metano a partir de una mezcla de gas de alimentación, que comprende las etapas de:
- a) se proporciona la mezcla de gas de alimentación procedente de un proceso de gasificación de biomasa, dicha mezcla de gases de alimentación comprende, monóxido de carbono, hidrógeno, vapor de agua, componentes C_2 e hidrocarburos aromáticos; dichos hidrocarburos aromáticos constituyen menos del 10% en volumen;
 - 50 b) se pone la mezcla de gas de alimentación sin tratamiento previo en un filtro de carbón activo en contacto con un catalizador de lecho fluidizado que tiene partículas de catalizador que comprenden como componente catalítico activo un metal y/o un compuesto metálico o una mezcla de estos dadas las circunstancias de:

- c) una temperatura elevada en el ámbito de 250 a 500° C;
- d) una presión del gas de alimentación en el ámbito de 0,08 a 70 bar;
- e) una velocidad espacial horaria del gas de 1000 a 50000 h^{-1} ; y.

a) una concentración de H_2 / CO en la mezcla de gas inicial en el ámbito de 0.25 a 5.

- 5 El proceso antes mencionado permite convertir catalíticamente hidrógeno y monóxido de carbono con eficacia en el lecho fluidizado. El uso de un reactor catalítico de lecho fluidizado evita una desactivación rápida del material catalizador y por lo tanto ofrece una alta actividad de los componentes activos catalíticos en el proceso.

10 Ambas reacciones termoquímicas, la reforma endotérmica de hidrocarburos superiores, es decir hidrocarburos aromáticos, y la generación exotérmica de metano, proceden simultáneamente dentro del reactor catalítico de lecho fluidizado, que conduce a una eficacia total termal del procedimiento de conversión.

En lo que respecta a la actividad catalítica inicial y de continuación, se han alcanzado excelentes resultados mediante el uso de níquel como componente catalíticamente activo y/o un compuesto de níquel, preferentemente una mezcla de níquel y de monóxido de níquel, depositados sobre un soporte cerámico, como Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 o Y_2O_3 o sus mezclas.

- 15 Además, el contenido del componente catalíticamente activo puede estar en el ámbito de 20 a 80% en peso, preferiblemente de 40 a 60% en peso, comparado con el peso de las partículas de catalizador. Un catalizador adecuado puede comprender níquel y óxido de níquel depositados sobre alúmina (Al_2O_3) que tiene un contenido del componente catalíticamente activo en el ámbito de 50% del peso, calculado como puro níquel.

20 Con el fin de obtener a la vez, una alta movilidad de las partículas de catalizador en el lecho fluidizado y un área de superficie suficientemente reactiva, el tamaño de las partículas de catalizador pueden estar en el ámbito de 10 a 1000 μm , preferiblemente en el ámbito de 50 a 500 μm .

25 Con respecto al equilibrio de energía de la generación exotérmica de metano se considera ventajosa una composición de gas de alimentación que tiene un impacto positivo por lo tanto cuando la mezcla de gas de alimentación consta de hidrocarburos aromáticos, como benceno, tolueno y naftaleno, en el ámbito de menos que el 10 % del volumen, preferentemente menos que el 5 % de volumen. Explícitamente, esta composición de gas cubre ampliamente un gas de síntesis que se origina de los procesos de gasificación de la madera sobre los cuales se pone un foco principal debido a las exigencias del medio ambiente.

30 Una producción óptima con respecto a la generación de metano así como a una conversión completa de los hidrocarburos superiores puede requerir que la velocidad espacial horaria del gas (GHSV) esté en el ámbito de 2000 a 10000 h^{-1} , la temperatura esté en el ámbito de 340 a 400°C y la presión de gas esté en el ámbito de 0.8 a 10 bar. Con respecto al catalizador de níquel/óxido de níquel mencionado antes, la temperatura puede ser preferentemente de 350°C, y el GHSV de 4200 h^{-1} .

35 Para ofrecer las condiciones en el catalizador de lecho fluidizado que sostienen tanto las reacciones catalíticas de reformar de hidrocarburos superiores y la formación de metano y la regeneración de las partículas del catalizador, un tiempo de residencia medio de la mezcla de gas de alimentación en el catalizador de lecho fluidizado puede estar entre 0.1 a 5 seg., preferiblemente de 0.2 a 1 seg.

De nuevo con respecto a la producción de metano y a la reforma de hidrocarburos superiores, el contenido de H_2 / CO en la mezcla de gas de alimentación está en el ámbito de 0.8 a 3, por ejemplo en el ámbito de 1.5 como en combinación con el catalizador de níquel/óxido de níquel antes mencionado.

- 40 A continuación se describen detalladamente realizaciones ejemplares del procedimiento de la invención.

Varias mediciones se han tomado con una planta como se muestra esquemáticamente en la figura 1. La campaña de medición se puede dividir en tres secciones diferentes:

45 Fase 1: La mezcla de gas de alimentación se trata previamente con una unidad de depuración húmeda y un filtro de carbón activado (absorbente de carbón vegetal) como se propuso hasta ahora en el estado anterior de la técnica que enseña el proceso como poco representable sin la depuración de gas previo y la eliminación de hidrocarburos aromáticos;

Fase 2: La mezcla de gas de alimentación ahora se trata previamente sólo con la unidad de depuración húmeda; el absorbente de carbón vegetal ha sido eludido al ser conscientes de una posible desactivación del catalizador, divulgada hasta ahora en el estado anterior de la técnica, debido al carbón que se deposita sobre las superficies catalíticas y por esto bloquea su reactividad (coquización); y

- 5 Fase 3: La mezcla de gas de alimentación se toma desde la salida de la planta de gasificación de madera sin ningún tratamiento previo, como se describe en el estado anterior de la técnica.

10 Especialmente por la intención de mantener la actividad y la selectividad del catalizador, los hidrocarburos insaturados (como C_2H_4 , C_2H_2), los componentes de alquitrán ligeros (como el benceno, el tolueno, naftaleno, phenylacetylene, estyrol, indeno) y el amoníaco se conocen según el estado anterior de la técnica como sumamente perturbadores a estas demandas.

15 La figura 1 muestra que la planta completa consta de una entrada en 1) para la mezcla de gas de alimentación procedente de una planta de gasificación de madera no ilustrada, seguida por una unidad depuradora húmeda en 2), un filtro de carbón activado en 3), una bomba de gas y la unidad de generación de metano COALA por el que el contenido de metano se observa a la salida de COALA en 4). La unidad de generación de metano COALA comprende una unidad de desulfuración en forma de un reactor de lecho fijo ZnO, una entrada para el suministro de vapor de agua, un catalizador de lecho fluidizado, un filtro y un intercambiador de calor como se ve en la dirección del flujo de gas.

20 En la fase 1, la unidad de lavado para la eliminación de amoníaco NH_3 y el filtro de carbón activado para la eliminación de hidrocarburos superiores se han instalado aguas arriba de la unidad de generación de metano COALA.

25 Las mediciones han mostrado que todos los hidrocarburos elevados perturbadores son ya eliminados en 3) tanto por la unidad depuradora húmeda como por el filtro de carbón activado, lo cual es el efecto deseado de purificación de gas que se declara como un requisito previo en el estado anterior de la técnica para la subsiguiente generación eficiente de metano. La planta funcionaba continuamente a una temperatura de $360^\circ C$, un contenido de agua de 0.25 con respecto al volumen de gas seco y a un caudal del volumen de gas de $0.6 \text{ m}^3 / h$.

Durante la fase 2, la planta funcionaba sin el filtro de carbón activado (eludiendo la línea denominada fase 2+3 en la fig. 1) y la composición del gas contenía cantidades significativas de hidrocarburos superiores. Sorprendentemente, una reducción del contenido de hidrocarburos superiores se puede observar aunque se haya eludido la unidad de filtro de carbón.

30 Durante la fase 3, la planta funcionaba sin ningún tratamiento previo de la mezcla de gas de alimentación de acuerdo con la presente invención. Como ya antes en las fases 1 y 2, para el catalizador de cama fluidizado fueron usadas 100 g de partículas de catalizador que tienen un tamaño de $200 \mu m$ y constan de un contenido exacto de níquel y de óxido de níquel apoyado por alúmina (Al_2O_3) por el que el contenido de los componentes de níquel catalíticamente activos es del 50 % de peso calculado como níquel puro. La composición de gas para los hidrocarburos superiores se puede comparar por estar en la misma gama que durante la fase 2. En la entrada la carga media de benceno, de tolueno, de naftaleno y de C8 estaba en el ámbito de $13.6 \text{ g} / Nm^3$ respectivamente $0.6 \text{ g} / Nm^3$ respectivamente $0.8 \text{ g} / Nm^3$ respectivamente $0.5 \text{ g} / Nm^3$. A la salida en 4), estos hidrocarburos superiores fueron reformados casi completamente sin la presencia de ninguna desactivación del catalizador o pérdida en selectividad.

40 Al evaluar los datos experimentales, tienen que ser observados las siguientes definiciones:

La relación de gas vapor/seco

$$D_v = \frac{n_{H_2O}}{n_{Gastr.}} \quad [-]$$

45 es la fracción molar de vapor de agua a todos los otros componentes de gas. La carga del catalizador se expresa como la proporción entre el número de moles de gas traídos en contacto con una determinada masa de catalizador por hora.

$$KB = \frac{n_{Gastr} + n_{H_2O}}{M_{Kat}} \left[\frac{mol}{kg \cdot h} \right]$$

originados de la generación de metano del gas de síntesis, como gas puro H_2/CO . La "proporción de vapor a carbono"

$$S/C = \frac{n_{H_2O}}{n_{Carbon}} [-]$$

5 es la fracción molar del vapor de agua a la cantidad total de carbono en el gas y se conoce del reformado de metano con vapor. Todas las figuras claves antedichas se utilizan en un sentido que claramente determinan que distintas composiciones de gas fueron usadas. Por lo tanto, ellas no son suficientes para describir el proceso de generación de metano de un gas de síntesis que se logra mediante un proceso de gasificación de biomasa. Además, la proporción H/C, tanto en un gas de producto seco

$$10 \quad H/C_{tr} = \frac{n_H}{n_C}$$

así como en un gas de producto humedecido

$$H/C_t = \frac{n_H + 2 \cdot n_{H_2O}}{n_C}$$

es un parámetro adecuado para caracterizar el proceso correctamente. Otro parámetro significativo es la tasa de conversión del monóxido de carbono

$$15 \quad U_{CO} = \frac{n_{COin} - n_{COout}}{n_{COin}} [-]$$

la selectividad a metano

$$S_{CH_4} = \frac{n_{CH_4in} - n_{CH_4out}}{(n_{COin} - n_{COout}) + X \cdot (n_{C_xH_yin} - n_{C_xH_yout})} [-]$$

y la denominada eficiencia de gas frío,

$$\eta_{KG} = \frac{Heatingvalue_{CH_4out}}{Heatingvalue_{in}}$$

20 que describe el valor calorífico del metano en la salida en relación con el valor calorífico total del gas en la entrada.

Asombrosamente, el catalizador no muestra ningún efecto de desactivación y/o pérdida en selectividad, incluso cuando continuamente funciona la planta por encima de docenas de horas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la generación sintética de metano a partir de una mezcla de gas de alimentación, que abarca las etapas siguientes, en las que:
- 5 a) se proporciona la mezcla de gas de alimentación procedente de un proceso de gasificación de biomasa, dicha mezcla de gas de alimentación comprende, monóxido de carbono, hidrógeno, vapor de agua, componentes C_2 e hidrocarburos aromáticos; dichos hidrocarburos aromáticos constituyen menos del 10% en volumen;
- b) se pone la mezcla de gas de alimentación sin tratamiento previo en un filtro de carbón activo en contacto con un catalizador de lecho fluidizado que tiene partículas de catalizador que comprenden como componente catalítico activo un metal y/o un compuesto metálico o una mezcla de estos dadas las circunstancias de:
- 10 c) una temperatura elevada en el ámbito de 250 a 500° C;
- d) una presión del gas de alimentación en el ámbito de 0.08 a 70 bar;
- e) una velocidad espacial horaria del gas de 1000 a 50000 h^{-1} ; y.
- f) una concentración de H_2/CO en la mezcla de gas inicial en el ámbito de 0.25 a 5.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, el componente catalítico activo es níquel y/o un compuesto de níquel dispuesto sobre un soporte cerámico.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque, el componente catalítico activo es una mezcla de níquel y óxido de níquel.
4. Procedimiento según la reivindicación 2 o 3, caracterizado porque, el soporte cerámico es Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 o Y_2O_3 o sus mezclas.
- 20 5. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores 2 a 4, caracterizado porque, el contenido del componente catalíticamente activo está en el ámbito de 20 a 80% de peso, en comparación con el peso de las partículas de catalizador.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque, el contenido del componente catalíticamente activo está en el ámbito de 40 a 60% de peso, en comparación con el peso de las partículas de catalizador
- 25 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, el tamaño de las partículas de catalizador está en el ámbito de 10 a 1000 μm .
8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque, el tamaño de las partículas de catalizador está en el ámbito de 50 a 500 μm .
- 30 9. Procedido según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, la mezcla de gas de alimentación comprende hidrocarburos aromáticos en el ámbito de menos del 5 % en volumen.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la mezcla de gas de alimentación comprende benceno, tolueno y naftaleno en el ámbito de menos del 5% en volumen.
- 35 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, la velocidad espacial horaria del gas está en el ámbito de 2000 a 10000 h^{-1} , la temperatura está en el ámbito de 340 a 400° C y la presión de gas está en el ámbito de 0.8 a 10 bar.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, un tiempo de residencia medio de la mezcla de gas de alimentación en el catalizador de lecho fluidizado está en el ámbito de 0.1 a 5 seg.
- 40 13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque, un tiempo de residencia medio de la mezcla de gas de alimentación en el catalizador de lecho fluidizado esta en el ámbito de 0,2 a 1 seg.
14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, el contenido de H_2/CO de la mezcla de gas de alimentación está en el ámbito de 0,8 a 2.

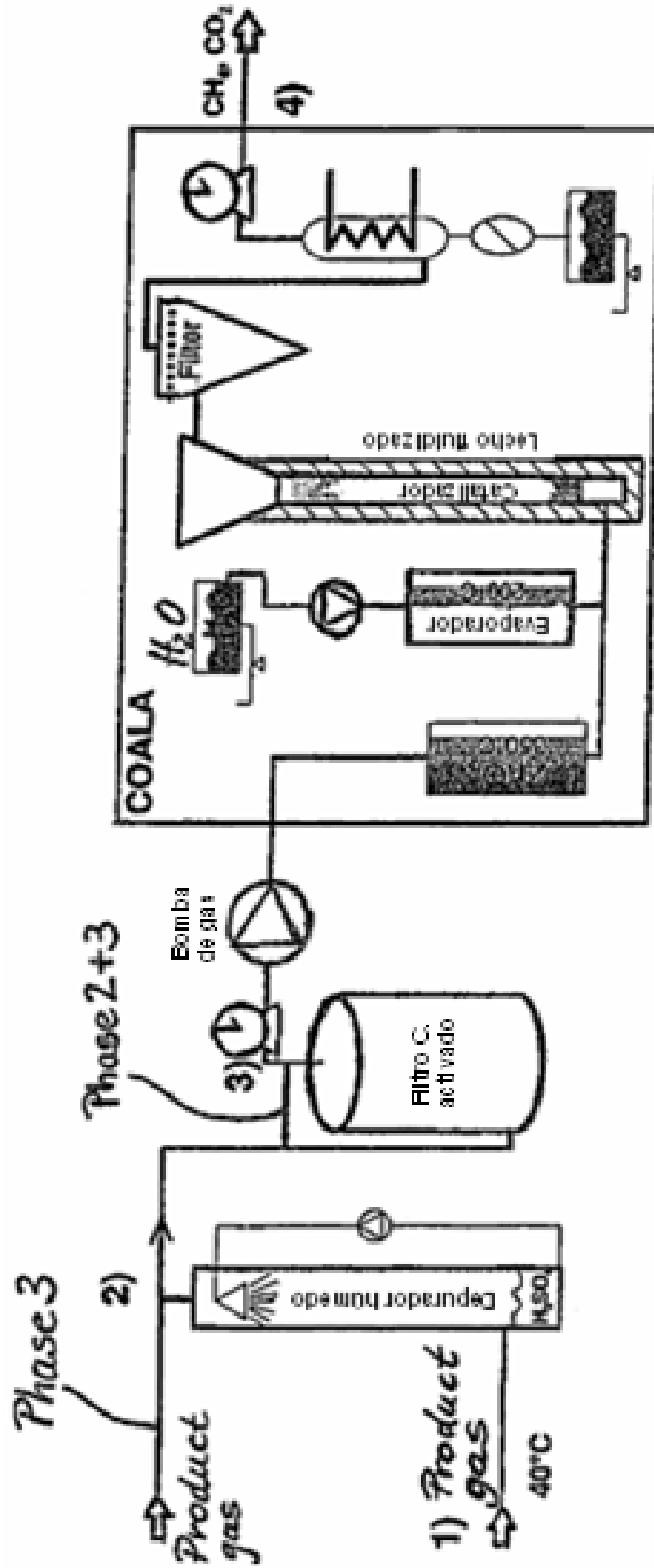


Fig. 1