

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 802**

51 Int. Cl.:  
**C01B 3/38** (2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07802191 .2**
- 96 Fecha de presentación: **07.09.2007**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **2064149**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.06.2009**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de gas de síntesis**

30 Prioridad:  
**08.09.2006 EP 06120334**  
**02.05.2007 EP 07008814**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**31.08.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**31.08.2012**

73 Titular/es:  
**GELATO CORPORATION N.V.**  
**FOKKERWEG 26 UNIT 301**  
**CURACAO, AN**

72 Inventor/es:  
**DOORN, Siebolt**

74 Agente/Representante:  
**de Elzaburu Márquez, Alberto**

**ES 2 386 802 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 preparación de gas de síntesis.

5 La presente invención se refiere a la producción de gas de síntesis a partir de un hidrocarburo (oxigenado) con un punto de ebullición atmosférico en el intervalo de  $-50$  a  $370^{\circ}\text{C}$ . La invención se refiere también a un procedimiento para la producción de metanol a partir del gas de síntesis así producido y a un procedimiento para preparar una mezcla en fase vapor de vapor de agua e hidrocarburo (oxigenado) que se puede usar para producir el gas de síntesis.

10 La producción de biodiesel está aumentando crecientemente. Generalmente el biodiesel se hace a partir de aceites y grasas vegetales y animales tales como aceite de semilla de colza, aceite de girasol, aceite de palma (almendra y tallo), aceite de coco, aceite de haba de soja, de maíz, aceite para cocinar, grasa lubricante y sebo (comestible y no comestible). Con la producción de biodiesel se forman grandes cantidades de glicerol. Es por tanto importante encontrar aplicaciones útiles para el glicerol. Una de tales aplicaciones es su uso como materia prima para la producción de gas de síntesis.

15 Uno de los procedimientos empleados actualmente para la producción de gas de síntesis es el reformado con vapor de agua del gas natural (metano). Esto implica purificación del gas por hidrodesulfuración, mezcla del gas purificado con vapor de agua, calentamiento de la mezcla resultante en una sección de convección y paso de la mezcla resultante a través de un lecho de catalizador para producir gas de síntesis.

20 Uno de los productos químicos que se puede producir a partir del gas de síntesis es el metanol. En una planta de producción de metanol se produce gas de síntesis, el gas de síntesis se comprime y luego se hace pasar a través de un convertidor con el fin de convertirlo en metanol.

25 El uso de glicerol para la producción de gas de síntesis es conocido de la técnica anterior (véase: T. Valliyappan, *Hydrogen o Syn Gas Production from Glycerol Using Pyrolysis and Steam Gasification Processes*, tesis, Universidad de Saskatchewan, diciembre de 2004). En los procedimientos conocidos se introducen en un lecho de catalizador gotitas de glicerol líquido sostenidas en una corriente de gas inerte o vapor de agua.

Desafortunadamente, esto conduce a un depósito de carbón significativo sobre el catalizador, lo que da por resultado la desactivación del catalizador.

30 De acuerdo con la patente U.S. 4.927.857 se puede obtener gas de síntesis de un suministro hidrocarbonáceo que incluye suministros de hidrocarburos de todo tipo, así como alcoholes tales como etanol, metanol y mezclas de los mismos. Se precalienta la corriente de entrada que comprende el suministro hidrocarbonáceo,  $\text{H}_2\text{O}$  y oxígeno para iniciar la oxidación catalítica del suministro. La relación de  $\text{H}_2\text{O}$  a C varía de 0,5 a 3 y la relación de  $\text{O}_2$  a C de 0,35 a 0,65.

35 La patente EP 0 926 096 da a conocer también la preparación de gas de síntesis a partir de suministros de hidrocarburo en una etapa de producción usando reactores de membrana conductora mixta a alta temperatura por la reacción controlada de hidrocarburos con el oxígeno, proporcionándose el oxígeno por penetración in situ de un gas que contiene oxígeno, tal como a través de la membrana conductora mixta. La relación de  $\text{H}_2\text{O}$  a C varía de 0,3 a aproximadamente 5.

El objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la producción de gas de síntesis a partir de hidrocarburos (oxigenados), tales como glicerol, siendo el depósito de carbón sobre el catalizador aminorado o incluso no habiendo tal depósito.

40 El procedimiento de acuerdo con la invención comprende la producción de una mezcla en fase vapor con una relación molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$  de como mínimo 2 que comprende vapor de agua y al menos un hidrocarburo o hidrocarburo oxigenado con un punto de ebullición atmosférico en el intervalo de  $-50$  a  $370^{\circ}\text{C}$ , introduciéndose el vapor de agua en el fondo de una columna de destilación e introduciéndose el hidrocarburo (oxigenado) en la cabecera de la columna de la mencionada columna de destilación, poniéndose en contacto el vapor de agua con el hidrocarburo (oxigenado) en la columna de destilación.

45 Así, en el procedimiento de la presente invención, el hidrocarburo (oxigenado), por ejemplo glicerol, no se introduce en el lecho del catalizador como un líquido. En vez de ello, se suministra al lecho de catalizador como un vapor, junto con la cantidad de vapor de agua necesaria. Se ha encontrado sorprendentemente que esto da por resultado un depósito aminorado de carbón sobre el catalizador.

50 Además, no hay adición de oxígeno como se describe en la técnica anterior, sino que la mezcla en fase vapor se convierte catalíticamente o no catalíticamente en gas de síntesis y el oxígeno sólo está presente en forma de

cominación, por lo que en el proceso no está presente el oxígeno elemental.

La patente U.S. 4.927.857, que considera la producción de un nuevo catalizador, aplica oxígeno (O<sub>2</sub>) para la conversión en gas de síntesis.

5 La patente EP 0 926 096 describe un reactor de membrana para producir gas de síntesis, de nuevo usando oxígeno (O<sub>2</sub>).

Se puede decir sorprendentemente que el oxígeno elemental no está presente en el procedimiento de acuerdo con la invención, El oxígeno sólo es suministrado por la molécula de agua (vapor) o está presente en los hidrocarburos oxigenados, por ejemplo en el glicerol.

10 La conversión directa de glicerol forma fácilmente depósitos de carbón. En la presente invención se evitan los depósitos de carbón por la cantidad correcta de vapor de agua. No es necesaria la cooperación de oxígeno gas.

La mezcla en fase vapor comprende vapor de agua y al menos un hidrocarburo o hidrocarburo oxigenado. Este hidrocarburo o hidrocarburo oxigenado debe tener un punto de ebullición atmosférico (esto es, el punto de ebullición a presión atmosférica) en el intervalo de -50 a 370°C, más preferiblemente de 0 a 370°C, aún más preferiblemente de 30 a 370°C y, muy preferiblemente, de 50 a 370°C.

15 Son ejemplos de hidrocarburos adecuados, alcanos con un punto de ebullición en el intervalo mencionado. Los alcanos preferidos son alcanos con 3 a 7 átomos de carbono, tales como propano, butano, pentano, hexano y heptano. Son ejemplos de hidrocarburos oxigenados adecuados, alcoholes, incluidos monoalcoholes, dioles y trioles, tales como etanol, propanol, isopropanol, glicerol y glicoles.

Preferiblemente se usa un hidrocarburo oxigenado. Más preferiblemente, el hidrocarburo oxigenado es glicerol.

20 La relación molar H<sub>2</sub>O/C en la mencionada mezcla en fase vapor debe ser como mínimo 2, preferiblemente como mínimo 2,5. Preferiblemente, la relación molar H<sub>2</sub>O/C no es mayor que 5, más preferiblemente no es mayor que 4 y, muy preferiblemente, no es mayor que 3,2.

25 Así, cuando se usa la relación correcta de vapor de agua a carbono, se puede suprimir el depósito de carbón o incluso evitarlo y, lo que es más importante, se puede excluir del proceso el oxígeno gas. Ciertamente, el oxígeno se puede suministrar en el proceso únicamente de una molécula de alcohol y/o del agua.

La mezcla en fase vapor se prepara poniendo en contacto el vapor de agua con el hidrocarburo (oxigenado) en una columna de destilación.

30 Una columna de destilación adecuada requiere sólo unos pocos platos. En la cabecera de la columna se introduce hidrocarburo (oxigenado). En el fondo se introduce vapor de agua. La mezcla en fase vapor sale de la columna de destilación en la cabecera.

35 La relación molar H<sub>2</sub>O/C de la mezcla en fase vapor resultante dependerá de (i) la temperatura y la presión del vapor de agua que se introduce en el dispositivo de contacto gas-líquido, y (ii) el equilibrio de destilación entre vapor de agua y el hidrocarburo (oxigenado) a esta temperatura y presión. En otras palabras, la temperatura y presión deseadas dependerán del tipo de hidrocarburo (oxigenado) usado y se deben escoger de manera que, dado el equilibrio de destilación, se obtenga una relación molar H<sub>2</sub>O/C de como mínimo 2.

Cuando se usa glicerol como hidrocarburo oxigenado, el vapor de agua preferiblemente tiene una presión de 10-30 bar, más preferiblemente de 15-25 bar y, muy preferiblemente, de aproximadamente 20 bar. La temperatura del vapor de agua preferiblemente es de 270-380°C, más preferiblemente de 310-360°C y, muy preferiblemente, de aproximadamente 340°C.

40 En el fondo de la columna de destilación se puede eliminar una mezcla de agua líquida/hidrocarburo (oxigenado). El hidrocarburo (oxigenado) se puede aislar de esta mezcla – por ejemplo por destilación rápida a presión reducida - y reciclarlo a la cabecera de la columna de destilación.

La producción de gas de síntesis de acuerdo con la invención se puede ejecutar sobre un material de empaquetado, esto es, no catalíticamente o usando un catalizador.

45 Preferiblemente, la mezcla en fase vapor se convierte catalíticamente en gas de síntesis. En una realización preferente, esto se hace suministrando la mezcla en fase vapor a la sección de convección de un reformador de vapor de agua. En esta sección de convección, la mezcla en fase vapor se puede mezclar con gas natural y vapor de agua adicional. Esto hace que el procedimiento sea muy flexible puesto que permite el uso de gas natural y glicerol, de ambos, dependiendo de su disponibilidad. Además permite acoplar la unidad de preparación de la mezcla en fase

vapor (esto es, el dispositivo de poner en contacto gas-líquido) a la sección de convección de una instalación existente de reformado con vapor de agua. La mezcla en fase vapor se puede mezclar con gas natural y vapor de agua en cualquier proporción, siempre que la mezcla resultante de hidrocarburo (oxigenado), vapor de agua y gas natural tenga una relación molar  $H_2O/C$  de como mínimo 2.

5 Preferiblemente, la mezcla que sale de la sección de convección está compuesta por 10-100% en volumen de la mezcla en fase vapor. Más preferiblemente, la mezcla que sale de la sección de convección contiene metano y glicerol en una relación molar metano:glicerol en el intervalo de 1:1 a 3:1, más preferiblemente de aproximadamente 2:1.

10 La mezcla que sale de la sección de convección circula a través del reformador de vapor de agua de manera convencional y el gas de síntesis se produce en un lecho de catalizador convencional de reformado por vapor de agua. Son ejemplos de catalizadores de reformado por vapor de agua catalizadores soportados de Ni, Co, Pt, Pd, Ir, Rh y Ru. Considerando el coste por unidad de actividad, generalmente se prefieren los catalizadores de níquel. Tales catalizadores de níquel se añaden normalmente al reformador en forma de óxido y se reducen al estado metálico inmediatamente antes del uso. Para soportar el metal se pueden usar diferentes materiales, tales como alúmina, 15 magnesia, sílice, aluminato cálcico o combinaciones de los mismos. El catalizador puede estar en forma de, por ejemplo, pélets, ruedas, grumos o anillos. El catalizador puede estar presente en un lecho fijo o en un lecho fluidizado o soportado sobre un monolito cerámico.

20 Generalmente, el lecho del catalizador opera a una temperatura en el intervalo de 300 a 1.50°C, más preferiblemente de 300 a 950°C y, muy preferiblemente, de 350 a 850°C. El gas de síntesis producido se puede usar para sintetizar diversos productos químicos tales como metanol, ácido acético, formiato de metilo, etanol, propanol, isobutanol, etilenglicol, dimetil éter y n-butanol.

25 En particular, la presente invención se refiere también a un procedimiento para la producción de gas de metanol, que implica las etapas de (i) preparar gas de síntesis de acuerdo con la presente invención y, seguidamente (ii) convertir el gas de síntesis en metanol. De acuerdo con este procedimiento, el gas de síntesis se produce como se ha descrito antes y el gas producido se comprime luego a metanol usando técnicas convencionales.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento para la producción de una mezcla en fase vapor con una relación molar  $H_2O/C$  de como mínimo 2 que comprende vapor de agua y al menos un hidrocarburo o hidrocarburo oxigenado con un punto de ebullición atmosférico en el intervalo de  $-50$  a  $370^{\circ}C$ , introduciéndose el vapor de agua en el fondo de una columna de destilación e introduciéndose el hidrocarburo (oxigenado) en la cabecera de la columna de la mencionada columna de disolución, poniéndose en contacto el vapor de agua con el hidrocarburo (oxigenado) en la columna de destilación.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el hidrocarburo oxigenado es glicerol y el vapor de agua introducido en la columna de destilación tiene una presión de 11-30 bar y una temperatura de  $270-380^{\circ}C$ .
- 10 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la relación  $H_2O/C$  de la mezcla en fase vapor varía de 2,5 a 4.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la mezcla en fase vapor se convierte catalíticamente o no catalíticamente en gas de síntesis, caracterizado porque el oxígeno sólo se añade en forma combinada, de manera que en el proceso no está presente el oxígeno elemental.
- 15 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que se usa un hidrocarburo oxigenado.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el hidrocarburo oxigenado es glicerol.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4-6, en el que la relación molar  $H_2O/C$  varía en el intervalo 2,5 a 4.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4-7, en el que la mezcla en fase vapor se mezcla con gas natural antes de su conversión catalítica en gas de síntesis.
- 20 9. Procedimiento para la producción de metanol, que implica las etapas de
  - (i) preparar gas de síntesis de acuerdo con las reivindicaciones 4 a 8 y, seguidamente,
  - (ii) convertir el gas de síntesis en metanol.