

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 316**

51 Int. Cl.:

C01B 3/38 (2006.01)

B01J 8/18 (2006.01)

B01J 8/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09783839 .5**

96 Fecha de presentación: **08.10.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2334592**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.06.2011**

54

Título: **Procedimiento y dispositivo para la producción de gas de síntesis a partir de hidrocarburos gaseosos**

30

Prioridad:

08.10.2008 DE 102008050817

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:

20.12.2012

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:

20.12.2012

73

Titular/es:

**KARL-HEINZ TETZLAFF (100.0%)
Mörikestr. 6
65779 Kelkheim, DE**

72

Inventor/es:

TETZLAFF, KARL-HEINZ

74

Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 393 316 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 y dispositivo para la producción de gas de síntesis a partir de hidrocarburos gaseosos

5 **Sector de la técnica**

La invención se refiere a un procedimiento y un dispositivo para la producción de gas de síntesis a partir de hidrocarburos gaseosos por medio de reformado alotérmico por vapor con catalizadores.

10 **Estado de la técnica**

Debido a que los recursos cada vez son más escasos y más caros y debido a la demanda de energía en aumento por todo el mundo, todos los procesos en el campo de la conversión energética deben hacerse más compactos, eficientes y descentralizados. Esto se aplica en particular para la generación de electricidad y calor y para la impulsión de vehículos. Así, por ejemplo, mediante la conversión de energía primaria en hidrógeno y la conversión energética descentralizada en la producción combinada de electricidad y calor por medio de pilas de combustible puede conseguirse un volumen de producción muy elevado de energía útil. A este respecto aproximadamente la mitad de la energía útil se libera en forma de energía eléctrica. Esto es claramente más de lo que se necesita actualmente. La electricidad y el calor tienen en este sistema por tanto casi el mismo valor. En el libro de Tetzlaff: "Wasserstoff für alle" (ISBN 978-38370-6116-1) se describen más detalles.

Los procedimientos de gasificación alotérmicos generan un gas de síntesis especialmente de alta calidad. Como se trata de una reacción endotérmica, la energía térmica necesaria debe introducirse mediante transmisión de calor en la cámara de reacción. El calor necesario se genera mediante combustión de hidrocarburos con aire u oxígeno.

Un dispositivo típico de este tipo está compuesto por un horno rectangular que está equipado con una pluralidad de tubos, que están rellenos de gránulos de catalizador con contenido en níquel. En la parte superior de este horno se encuentra una pluralidad de toberas de quemador que están dispuestas entre los tubos. Para evitar sobrecalentamientos locales, debe mantenerse una distancia grande de la llama del quemador con respecto a los tubos. Tanto los gases de combustión como los hidrocarburos que van a gasificarse en los tubos fluyen en paralelo de arriba a abajo.

Los dispositivos del estado de la técnica requieren un espacio elevado y siempre generan un gas de escape, que tiene que liberarse con esfuerzo de contaminantes atmosféricos. Tales instalaciones pueden aprobarse en estados modernos muy poblados sólo con un gran esfuerzo. Como la reacción tiene lugar a temperaturas entre 820°C y 920°C, por el gas de escape se pierde una gran parte de la energía introducida.

El documento US 2005/0229 488 A1 da a conocer un procedimiento para la producción de gas de síntesis por medio de reformado alotérmico por vapor en el que se alimenta energía eléctrica por medio de una bobina de calentamiento insertada en el lecho del catalizador.

Objeto de la invención

La invención se basa en el objetivo de posibilitar una producción sin gases de escape de gas de síntesis en un dispositivo compacto.

El objetivo se soluciona según la invención mediante un procedimiento según la reivindicación 1.

El objetivo mencionado se soluciona además mediante un dispositivo según la reivindicación 5.

Realizaciones adicionales de la invención se describen en las reivindicaciones dependientes. Cuando se inyecta energía eléctrica en el proceso, entonces ésta se convierte por completo en el gas de síntesis. Por tanto, no se pierde energía. Esto también se produce cuando se inyecta una parte de la energía eléctrica en un prereformador, en caso de que el calor palpable del gas de síntesis no sea suficiente para calentar las corrientes de material de entrada y cubrir la demanda de energía de la reacción endotérmica. Los prereformadores se hacen funcionar a de 400°C a 500°C para descomponer hidrocarburos superiores en pequeñas moléculas, para que en el reformador principal no se produzca la formación de negro de humo. El reformador principal se hace funcionar preferiblemente entre 820°C y 920°C. Para facilitar la reacción deseada el prereformador y el reformador principal se hacen funcionar de manera conveniente con ayuda de catalizadores a base de níquel. El sentido del flujo del gas que va a reformarse es en este caso irrelevante. Los reformadores por vapor de este tipo se hacen funcionar habitualmente con sobrepresión para facilitar las siguientes etapas de proceso y la separación de los diferentes gases.

Por hidrocarburos gaseosos pueden entenderse también hidrocarburos evaporables.

Cuando el reformador por vapor forma parte de una economía de hidrógeno, la presión es preferiblemente al menos tan alta que el hidrógeno puede suministrarse en conductos de media presión de desde 16 bar hasta 25 bar sin

compresión posterior. Preferiblemente, por tanto, la presión de funcionamiento en el reformado por vapor asciende a al menos 16 bar, preferiblemente a entre 16 bar y 30 bar, en particular a entre 16 bar y 25 bar.

5 En caso de que el oxígeno esté a disposición de manera económica, por ejemplo como producto de desecho en la electrolisis de agua por medio de electricidad solar, éste puede aprovecharse temporalmente o en parte para un funcionamiento autotérmico. La introducción directa de oxígeno, sin embargo, se paga con un porcentaje de CO₂ más alto en el gas de síntesis.

10 La energía eléctrica puede inyectarse de muchas maneras en el proceso, por ejemplo mediante microondas, convertidores de plasma y superficies de contacto calentadas eléctricamente. Lo más sencillo es la generación de superficies de contacto calientes mediante una calefacción por resistencia eléctrica.

15 Al reformado por vapor alotérmico se le alimenta la energía mediante superficies de contacto calentadas eléctricamente. La energía térmica se emite a este respecto a través de las superficies de contacto al gas que va a reformarse y al catalizador. Para este fin son posibles numerosas disposiciones geométricas de las superficies de contacto.

20 El reformador por vapor se hace funcionar según la invención como reactor de lecho fluidizado. Para ello la mezcla de gas y vapor se conduce desde abajo en un lecho fluidizado que está compuesto por partículas con material catalíticamente activo o una mezcla de material catalíticamente activo y material inerte como arena. El tamaño de grano de las partículas catalíticamente activas puede situarse según la densidad entre 0,1 mm y 2 cm. Sin embargo, las partículas grandes para un lecho fluidizado sólo son adecuadas cuando se utilizan junto con un material inerte, de grano fino y tienen aproximadamente su densidad. Para arena el tamaño de grano se sitúa preferiblemente entre 0,15 mm y 0,8 mm. En caso de un uso exclusivo de partículas catalíticamente activas, el tamaño de grano se sitúa en este intervalo, en caso de que se consiga una densidad similar al caso de la arena de cuarzo. Las partículas pequeñas son especialmente ventajosas porque en las superficies de contacto calentadas eléctricamente posibilitan una buena descarga de calor.

30 Para que el desgaste sea limitado, el lecho fluidizado debería estar configurado como lecho fluidizado estacionario. Debido a la transmisión de calor extraordinariamente alta entre el lecho fluidizado y la calefacción eléctrica insertada, esta disposición es extraordinariamente compacta. Esta disposición es varios órdenes de magnitud menor que los dispositivos según el estado de la técnica. Esto posibilitaría también en el caso de precios de la electricidad más elevados, en relación con el funcionamiento sin gas residual, una rentabilidad y eficiencia elevadas.

35 En caso necesario las propias superficies de contacto se calientan eléctricamente, por ejemplo, mediante la aplicación de una tensión eléctrica. Las superficies de contacto son entonces superficies externas de una resistencia eléctrica de la calefacción por resistencia. No obstante, a las superficies de contacto puede estar asociada también en caso necesario una calefacción eléctrica en contacto térmicamente conductor con las mismas. En función de la configuración de las superficies de contacto puede preferirse una u otra alternativa.

40 Las superficies de contacto pueden estar formadas por placas, varillas y/o tubos introducidos en el lecho fluidizado, formando en caso necesario las placas, varillas y/o tubos la resistencia eléctrica de una calefacción por resistencia eléctrica.

45 En el caso de un calentamiento eléctrico es fácilmente posible, adaptar la potencia a los requisitos reales del avance de reacción. Esto puede tener lugar o bien por cálculo previo o bien por modificaciones dinámicas en el funcionamiento. Así la alimentación de energía al inicio de la zona de reacción puede concebirse mayor que en el desarrollo adicional de la zona de reacción. También la conexión y desconexión de registros de tiro adicionales puede ser ventajosa. En caso necesario la alimentación de energía por la altura del lecho fluidizado puede adaptarse a la necesidad real. Esto puede conseguirse muy fácilmente, por ejemplo, modificando la resistencia de la calefacción por resistencia por la altura del lecho fluidizado.

50 Alternativa o adicionalmente la superficie de contacto específica con respecto a la altura o longitud del relleno de catalizador a lo largo de la altura o longitud del lecho fluidizado puede estar configurada de manera variable. Dicho de otro modo en zonas del lecho fluidizado con elevada necesidad de calor puede estar prevista una superficie de contacto específica mayor que en zonas con menor necesidad de calor. Alternativa o adicionalmente la superficie de contacto específica puede aumentarse también en zonas del lecho fluidizado, en las que el gradiente de temperatura entre las superficies de contacto y los gránulos de catalizador o partículas de catalizador sea menor.

60 Preferiblemente el gas de síntesis puede obtenerse de un gas con contenido en metano. La producción de gas de síntesis a partir de gases con contenido en metano representa por último una alternativa eficiente a la combustión a motor de gases con contenido en metano por ejemplo en las denominadas plantas de cogeneración. Puede conseguirse una eficiencia total especialmente alta utilizando biomasa, cuando el gas con contenido en metano es un biogás, un gas de vertedero y/o un gas cloacal.

65 Por biogás se entiende en este contexto un gas, que se produce por fermentación de biomasa en instalaciones de

biogás y presenta además de vapor de agua metano y dióxido de carbono (CO₂) como componentes principales. El gas de vertedero y gas cloacal se obtienen de manera similar al biogás en la descomposición anaeróbica de biomasa designada como fermentación o putrefacción. La biomasa a este respecto o bien se ha llevado a un vertedero o bien aparece en el tratamiento de aguas residuales.

Para los correspondientes precios de materia prima puede ser de manera alternativa o adicional especialmente económico, que el gas de síntesis se produzca a partir de gas natural y/o nafta.

Puede estar previsto que las pequeñas partículas de catalizador contengan níquel.

En caso necesario con respecto a una mejor conducción del procedimiento puede ser conveniente llevar a cabo el reformado en parte en un prereformador y en parte en un reformador principal. A este respecto el prereformador o el reformador principal puede presentar un relleno de gránulos de catalizador. Alternativa o adicionalmente el prereformador y/o el reformador principal puede presentar un lecho fluidizado de partículas de catalizador. De esta manera el procedimiento y el dispositivo para la producción de gas de síntesis pueden ajustarse bien a los gases en bruto utilizados en cada caso. Desde el punto de vista constructivo es sencillo, cuando el prereformador y el reformador principal presentan los mismos lechos fluidizado de las mismas partículas de catalizador.

Adicionalmente las superficies de contacto para la alimentación directa o indirecta de energía eléctrica pueden estar previstas en el prereformador y/o en el reformador principal. Cuando las superficies de contacto están previstas tanto en el prereformador como en el reformador principal, los procesos que allí transcurren pueden regularse muy bien. Además todo el proceso puede configurarse de manera muy eficiente.

Las superficies de contacto para la alimentación de energía para el reformado por vapor alotérmico pueden estar dispuestas en el prereformador o en el reformador principal en un relleno de gránulos de catalizador. Alternativa o adicionalmente las superficies de contacto pueden estar dispuestas no obstante también en el prereformador y/o en el reformador principal en un lecho fluidizado que comprende partículas de catalizador. A este respecto hay que tener en cuenta, que un relleno de gránulos de catalizador puede hacerse funcionar regularmente de manera más sencilla desde el punto de vista de los aparatos y del procedimiento. Sin embargo, un lecho fluidizado permite regularmente un mejor intercambio de calor y materia.

El hidrógeno producido por el gas de síntesis de biometano (biogás) puede formar parte de una economía de hidrógeno termosolar. Como futuro recurso también se contempla el metano (biogás) procedente de procesos de fermentación.

La invención se ilustra a continuación más en detalle por medio de un único dibujo que representa ejemplos de realización.

Descripción de las figuras

En el dibujo muestra

la figura 1 un dispositivo para la producción de gas de síntesis y

la figura 2 un dispositivo según la invención para la producción de gas de síntesis.

Descripción detallada de la invención

En la figura 1 está representado un reactor (1) para llevar a cabo una transformación endotérmica del gas que va a reformarse. El gas que va a reformarse llega a través de la abertura (2) a un relleno (4) de gránulos de catalizador. Este relleno (4) está apoyado en la parte de abajo por un tamiz (5). En la práctica tales tamices están fijados a fondos perforados, que soportan la carga. Así un fondo perforado puede ser a la vez el polo (9) negativo (tierra) de la calefacción (7) eléctrica. El límite (6) superior del relleno (4) está dispuesto en el ejemplo de realización representado por encima de la calefacción (7) eléctrica. A menudo la capa superior del relleno (4) se configura como capa captadora de polvo inerte. La calefacción (7) del reactor (1) está compuesta por una pluralidad de varillas o tubos, que en este caso están configurados como hélices. Estas hélices tienen en la zona superior espiras más juntas que en la parte de abajo. De esta manera el aporte de energía requerido puede adaptarse a la necesidad calculada previamente. La alimentación (8) de corriente puede estar configurada en el centro como disco perforado o rejilla. La alimentación (8) de corriente debe aislarse con respecto a las bridas del aparato. El gas de síntesis abandona el reactor (1) a través de la abertura (3).

En la figura 2 está representado un reactor (1), que está configurado como reactor de lecho fluidizado estacionario. Dentro del lecho (4) fluidizado, que se extiende desde el fondo (19) de tobera hasta un límite (6) superior, está dispuesta una calefacción (7) por resistencia eléctrica. La calefacción (7) por resistencia está compuesta por una pluralidad de varillas o tubos, que están en contacto con los juegos (21 y 22) de barras y se sujetan allí también de manera mecánica. Las varillas o tubos están configurados como bucles, que están retorcidos. Esta torsión se

encarga de la destrucción de burbujas grandes en el lecho fluidizado y mejora el mezclado transversal y la transmisión de calor con respecto a las superficies de contacto. Para garantizar la estabilidad mecánica estas varillas o tubos pueden fijarse al fondo (19) de tobera. La fijación debe tener lugar de manera aislante, cuando las propias varillas o tubos forman la calefacción (7) por resistencia. La alimentación de corriente puede tener lugar por ejemplo a través de tubos (24) dispuestos concéntricamente, que deben estar aislados unos de otros. Estos tubos (24) forman a la vez la sujeción mecánica en la zona superior. Entonces, desde los tubos (24) concéntricos la corriente se distribuye sobre los juegos (23) de barras, que a su vez están en contacto con los juegos (21 ó 22) de barras inferiores. Para garantizar que no aparecen sobrecalentamientos, en el reactor representado todo el sistema de calefacción se encuentra dentro del lecho fluidizado.

Si los bucles retorcidos configurados como calefacción (7) por resistencia en la zona inferior se producen a partir de materias tratadas con alta resistencia eléctrica y en la zona superior a partir de materias tratadas con poca resistencia eléctrica, sólo debe estar cubierta la zona de los bucles del lecho fluidizado, que como consecuencia de su alta resistencia emiten una potencia térmica alta. En este caso los juegos (21, 22, 23) de barras deben estar asimismo fabricados en un material con poca resistencia. Los juegos de barras fuera del lecho fluidizado tienen menos desgaste. Naturalmente la calefacción también puede realizarse de una manera clásica con tubos calentados internamente. Sin embargo esto requiere una construcción compleja y un constante lavado de los tubos, para que las hélices calefactoras no se fragilicen por el hidrógeno inyectado. La mezcla de gas-vapor que va a reformarse que entran en la abertura (2) forma el gas de fluidizado para el lecho (4) fluidizado. El gas de síntesis abandona el reactor (1) a través de la abertura (3).

La invención permite una reducción considerable de los costes de inversión y una mayor eficiencia. Teniendo en cuenta el grado de eficacia global que crece permanentemente en la generación de electricidad y calor, el uso de energía eléctrica para el reformado por vapor no es ningún desperdicio de energía, sino un aporte para el uso económico de energía.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la producción de gas de síntesis a partir de hidrocarburos gaseosos por medio de reformado alotérmico por vapor con catalizadores,
- caracterizado porque se alimenta energía al menos en parte mediante energía eléctrica,
- porque se alimenta la energía mediante superficies de contacto calentadas eléctricamente y
- 10 - porque se alimenta la energía mediante superficies de contacto dentro de un lecho fluidizado compuesto al menos en parte por partículas de catalizador.
- 15 2. Procedimiento para la producción de gas de síntesis según la reivindicación 1, caracterizado porque se calientan directamente las superficies de contacto mediante la aplicación de una tensión eléctrica.
3. Procedimiento para la producción de gas de síntesis según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque se produce el gas de síntesis a partir de un gas con contenido en metano, preferiblemente a partir de un biogás, gas de vertedero y/o gas cloacal.
- 20 4. Procedimiento para la producción de gas de síntesis según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se produce el gas de síntesis a partir de gas natural y/o nafta.
- 25 5. Dispositivo para la producción de gas de síntesis a partir de hidrocarburos gaseosos por medio de reformado alotérmico por vapor, preferiblemente según una de las reivindicaciones 1 a 5,
- con catalizadores
- caracterizado porque
- 30 - están previstos medios para la alimentación de energía al menos en parte mediante energía eléctrica,
- porque los medios para la alimentación de energía comprenden superficies de contacto calentadas eléctricamente y
- 35 - porque las superficies de contacto están dispuestas dentro de un lecho fluidizado compuesto al menos en parte por pequeñas partículas de catalizador.
- 40 6. Dispositivo para la producción de gas de síntesis según la reivindicación 5, caracterizado porque las superficies de contacto están formadas por una resistencia eléctrica de una calefacción por resistencia eléctrica.
7. Dispositivo para la producción de gas de síntesis según la reivindicación 5, caracterizado porque las superficies de contacto están formadas por placas, varillas y/o tubos introducidos en el lecho fluidizado.
- 45 8. Dispositivo para la producción de gas de síntesis según la reivindicación 7, caracterizado porque las placas, varillas y/o tubos forman la resistencia eléctrica de una calefacción por resistencia eléctrica.
9. Dispositivo para la producción de gas de síntesis según una de las reivindicaciones 5 a 8, caracterizado porque las pequeñas partículas de catalizador contienen níquel.
- 50 10. Dispositivo para la producción de gas de síntesis según una de las reivindicaciones 5 a 8, caracterizado porque están previstos un prereformador y un reformador principal conectado aguas abajo del prereformador.
- 55 11. Dispositivo para la producción de gas de síntesis según la reivindicación 10, caracterizado porque los medios para la alimentación de energía comprenden superficies de contacto que están dispuestas en el prereformador y/o en el reformador principal.
- 60 12. Dispositivo para la producción de gas de síntesis según la reivindicación 11, caracterizado porque las superficies de contacto están dispuestas en el prereformador o en el reformador principal en un relleno de granúlos de catalizador.
- 65 13. Dispositivo para la producción de gas de síntesis según la reivindicación 11 ó 12, caracterizado porque las superficies de contacto están dispuestas en el prereformador y/o en el reformador principal en un lecho fluidizado compuesto al menos en parte por pequeñas partículas de catalizador.

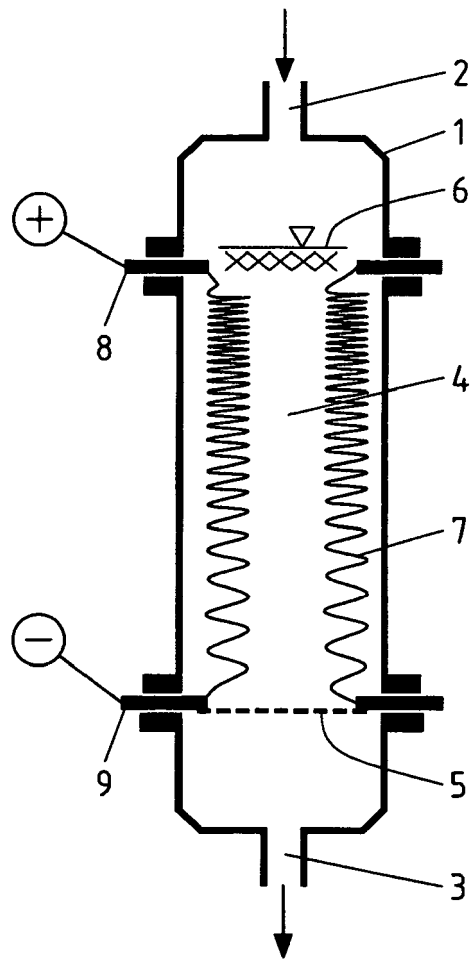


Fig.1

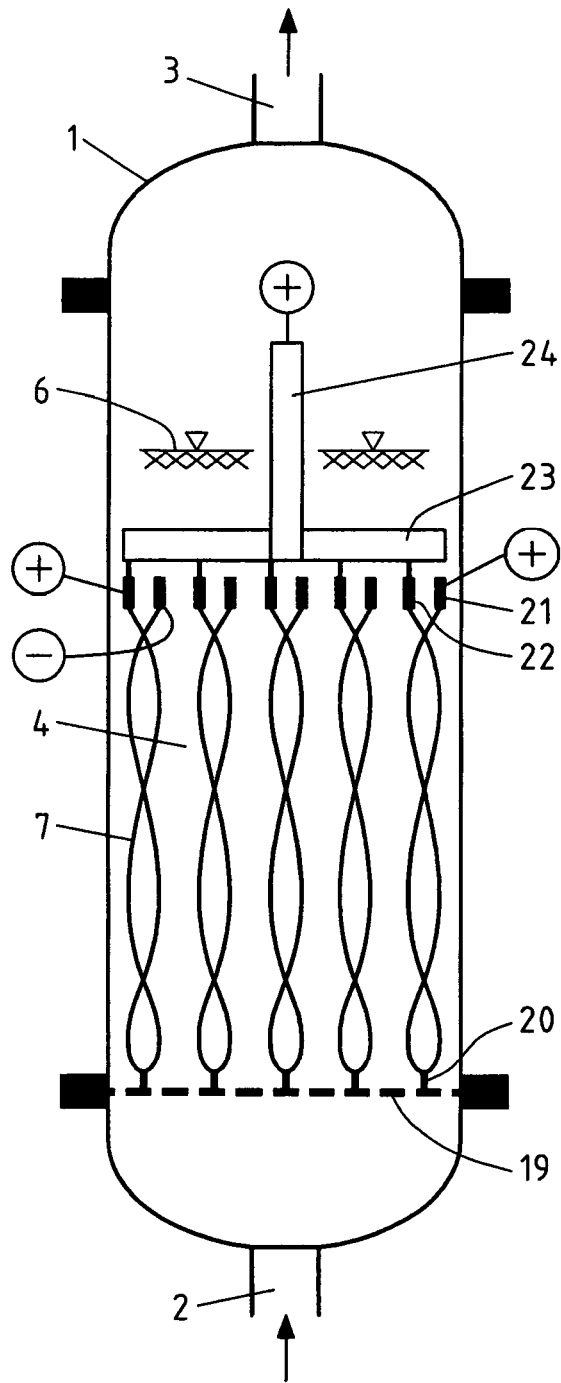


Fig.2