



# OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: 2 552 528

61 Int. Cl.:

C01B 31/18 (2006.01) C01B 3/34 (2006.01) C01B 31/02 (2006.01)

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- (96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 05.07.2012 E 12734811 (8)
  (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 19.08.2015 EP 2729405
- (54) Título: Procedimiento para la generación de gas de síntesis
- (30) Prioridad:

### 05.07.2011 DE 102011106642

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: **30.11.2015** 

(73) Titular/es:

LINDE AKTIENGESELLSCHAFT (50.0%) Klosterhofstrasse 1 80331 München, DE y BASF SE (50.0%)

(72) Inventor/es:

MASS, HANS-JÜRGEN; GÖKE, VOLKER; MACHHAMMER, OTTO; GUZMANN, MARCUS; SCHNEIDER, CHRISTIAN; HORMUTH, WOLFGANG ALOIS; BODE, ANDREAS; KLINGLER, DIRK; KERN, MATTHIAS Y KOLIOS. GRIGORIOS

(74) Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel** 

#### **DESCRIPCIÓN**

Procedimiento para la generación de gas de síntesis

5

30

La invención se refiere a un procedimiento para la generación de gas de síntesis, en el que se introducen metano y dióxido de carbono en un recinto de reacción y se hacen reaccionar en presencia de un sólido para formar hidrógeno y monóxido de carbono.

Por gas de síntesis se ha de entender una mezcla de sustancias consistente en hidrógeno y monóxido de carbono que puede emplearse en una pluralidad de procesos industriales como producto químico base. El gas de síntesis ofrece la interfaz ideal a procedimientos petroquímicos existentes para la producción, p. ej., de metanol, dimetiléter o productos de Fischer-Tropsch.

- Procedimientos de este tipo se conocen, por ejemplo, de las solicitudes de patente US2009203519 y US2011089378. Ambas solicitudes describen procedimientos en los que metano y dióxido de carbono son conducidos por encima de un catalizador y, con ello, se hacen reaccionar mediante reformado en seco. En virtud del equilibrio de Boudouard, así como de la descomposición térmica de metano, resulta carbono que se deposita, entre otros, sobre el catalizador y envenena a éste.
- 15 Con el fin de enfrentarse a esta problemática, el documento US2009203519 propone el empleo de un catalizador de separación con contenido en hierro, sobre el que se deposita carbono formado. La capacidad de absorción del catalizador de separación es, no obstante, limitada, de modo que a intervalos periódicos debe llevarse a cabo una regeneración del catalizador, por ejemplo con ayuda de un fluido. El documento US2009203519 no da a conocer solución técnica alguna en relación con la aportación de calor para la reacción de reforma fuertemente endotérmica.
- 20 El documento US20110089378 describe la preparación de catalizadores tales como, por ejemplo, BaCO<sub>3</sub>-Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> (1:1)/NiO (catalizador A), Sr<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>/NiO (catalizador B), BaCO<sub>3</sub>-BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (2:1)/NiO, así como su aplicación en el reformado en seco de metano. El catalizador resistente a la coquización a lo largo de al menos 8 horas es, en principio, adecuado para la realización de un modo de proceder continuo. No obstante, esta solución está ligada al inconveniente de elevados costes del catalizador.
- En virtud de los inconvenientes descritos no se pudo desarrollar hasta ahora, en base al estado de la técnica recogido, una producción a gran escala técnica de gas de síntesis mediante la reacción de metano con dióxido de carbono.
  - Misión de la presente invención es indicar un procedimiento para la preparación de gas de síntesis que utilice los precursores metano y dióxido de carbono. Además, es misión de la invención obtener una corriente de producto gaseosa que esté esencialmente exenta de partículas sólidas. Además de ello, es misión de la invención indicar un modo de proceder continuo para la preparación de gas de síntesis, en el que no sea necesaria una regeneración del catalizador.

Este problema se resuelve, de acuerdo con la invención, debido a que metano y dióxido de carbono se hacen reaccionar en presencia de un sólido con contenido en carbono, de acuerdo con la reivindicación 1.

Preferiblemente, la reacción de los precursores metano y dióxido de carbono tiene lugar a temperaturas entre 800 y 1600°C, y de manera particularmente preferida entre 900 y 1400°C.

De acuerdo con la invención, como sólido con contenido en carbono se emplea ventajosamente un granulado con contenido en carbono.

Por un granulado con contenido en carbono se ha de entender en la presente invención un material que se componga ventajosamente de granos sólidos que presenten al menos 50% en peso, de preferencia al menos 80% en peso, en particular al menos 90% en peso de carbono. El granulado con contenido en carbono posee ventajosamente una granulación, es decir, un diámetro de equivalencia que puede ser determinado mediante tamizado con un tamaño de malla determinado, de 0,5 a 100 mm, preferiblemente de 1 a 80 mm. El granulado con contenido en carbono es ventajosamente de forma esférica. En el procedimiento de acuerdo con la invención puede emplearse una pluralidad de diferentes granulados con contenido en carbono. Un granulado de este tipo puede consistir, por ejemplo, en carbón, coque, coque menudo y/o mezclas de los mismos. El coque menudo presenta, por

norma general, una granulación menor que 20 mm. Además, el granulado con contenido en carbono puede contener 0 a 15% en peso, referido a la masa total del granulado, preferiblemente 0 a 5% en peso de metal, óxido de metal y/o material cerámico. Con particular preferencia se emplean granulados que comprenden coque menudo y/o coque de baja calidad, es decir, no adecuado directamente para el proceso de fundición, coque de coquerías sobre una base de lignito o hulla y/o coque obtenido a partir de biomasa.

Ventajosamente, se emplea la cantidad de 1 a 3 veces de sólido con contenido en carbono en comparación con la masa del gas de síntesis producido, preferiblemente 1,8 a 2,5 veces la masa.

El carbono formado por la reacción de acuerdo con la invención se acumula ventajosamente en al menos 90% en peso, referido a la masa total del carbono formado, y preferiblemente en al menos 95% en peso en el sólido con contenido en carbono, en particular en el granulado con contenido en carbono.

10

15

20

40

45

50

Ventajosamente, la corriente de producto gaseosa presenta un contenido en sólidos menor que 10 mg de sólido/g de gas, preferiblemente menor que 5 mg de sólido/g de gas, en particular menor que 1 mg de sólido/g de gas.

En la realización del procedimiento de acuerdo con la invención, el carbono resultante no representa problema alguno, dado que se acumula predominantemente en el sólido con contenido en carbono, y únicamente modifica su tamaño, estructura y resistencia. En particular, el granulado con contenido en carbono separa por filtración al carbono de la fase gaseosa, de modo que el gas de síntesis generado puede ser retirado del recinto de reacción ampliamente exento de partículas de carbono. Una configuración del procedimiento de acuerdo con la invención se aprovecha del mecanismo de la separación de carbono, introduciéndose en el recinto de reacción las sustancias de partida gaseosas con una relación atómica de carbono/oxígeno C/O > 1, de modo que junto al gas de síntesis se genera de manera preestablecida carbono y se separa en el sólido con contenido en carbono. Por otra parte, el carbono puede ser retirado del sólido cuando se ajusta una relación carbono/oxígeno C/O < 1. De este modo es posible, por ejemplo, generar mediante el ajuste preestablecido de la densidad en el intervalo de 0,7 a 1,4 g/cm³, preferiblemente de 0,8 a 1,4 g/cm³ un producto de coque de alta calidad que puede ser retirado del recinto de reacción y, por ejemplo, puede ser empleado en un alto horno.

Una ejecución preferida prevé que para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención se genere energía térmica necesaria mediante oxidación u oxidación parcial de un combustible que comprende hidrocarburos y/o hidrógeno. Como agentes oxidantes se utilizan preferiblemente aire y/o aire enriquecido con oxígeno y/u oxígeno técnicamente puro. La oxidación u oxidación parcial pueden llevarse a cabo fuera del recinto de reacción, para lo cual el combustible se mezcla con un agente oxidante y se hace reaccionar. El gas caliente resultante se introduce seguidamente en el recinto de reacción y se conduce por encima del sólido con contenido en carbono, entregando una parte de su calor perceptible al sólido con contenido en carbono y/o a los gases a reaccionar. El agente oxidante puede introducirse, sin embargo, también en el recinto de reacción y mezclarse allí con un combustible presente y hacerse reaccionar. Si el sólido con contenido en carbono comprende coque de coquería de bajo valor a base de lignito, hulla o biomasa, del que pueden desprenderse a temperatura elevada gases de la pirolisis, entonces para la obtención de energía está previsto alimentar, a continuación de la zona de pirolisis, oxígeno y oxidar, al menos parcialmente, los gases de la pirolisis.

En otra ejecución, se genera un gas caliente con ayuda de un dispositivo calefactor eléctrico dispuesto fuera del recinto de reacción, a través del cual es conducida una corriente gaseosa y, con ello, es calentada con ayuda de un arco eléctrico, antes de que sea introducido en la zona de alta temperatura, con una temperatura entre 3000 K y 10000 K, preferiblemente entre 4000 K y 10000 K y entregue allí su calor al o a los reaccionantes. La corriente gaseosa puede consistir, por ejemplo, en hidrógeno obtenido en la descomposición de los hidrocarburos, el cual es retirado del recinto de reacción y, después de una eventual purificación (p. ej., eliminación del polvo) es aportada al dispositivo calefactor eléctrico y es al menos parcialmente ionizada.

Otra ejecución preferida del procedimiento de acuerdo con la invención prevé generar energía térmica en el recinto de reacción mediante inducción electromagnética. En el recinto de reacción se disponen para ello uno o varios elementos eléctricamente conductores, de modo que pueden entrar en unión térmica con los gases a reaccionar y/o el sólido con contenido en carbono. A través de un campo alterno electromagnético se generan corrientes de Foucault en los elementos eléctricamente conductores, que se calientan con ello. El calor generado de este modo se transfiere, directa o indirectamente, a los gases a reaccionar y cubre, por consiguiente, al menos en parte, la demanda de energía necesaria para la formación de gas de síntesis. El o los elementos eléctricamente conductores se disponen firmemente en el recinto de reacción y/o se distribuyen en forma granular en el sólido con contenido en carbono, en particular en un granulado con contenido en carbono, de modo que se incorporan conjuntamente con éste en el recinto de reacción y se separan del recinto de reacción. Alternativamente, puede aprovecharse la

## ES 2 552 528 T3

impedancia del sólido con contenido en carbono para el caldeo inductivo directo.

15

20

25

30

35

40

45

50

También es imaginable generar energía térmica en el recinto de reacción a través de una corriente eléctrica la cual es conducida a través del sólido con contenido en carbono y calienta a éste.

La energía a proporcionar del procedimiento de acuerdo con la invención asciende, por mol de metano que ha reaccionado, a no más de 150 kJ, ventajosamente a no más de 120 kJ, de preferencia a no más de 100 kJ.

La reacción de descomposición térmica de acuerdo con la invención de hidrocarburos se lleva a cabo ventajosamente a una presión que se encuentra entre la presión atmosférica y 50 bares, preferiblemente entre 10 y 50 bares.

El tiempo de permanencia en la zona de la reacción en el caso de la reacción de descomposición de acuerdo con la invención asciende ventajosamente a 0,5 segundos hasta 25 minutos, preferiblemente a 1 hasta 60 segundos, en particular a 1 hasta 30 segundos.

El sólido con contenido en carbono, en particular el granulado con contenido en carbono, es conducido a través del recinto de reacción como lecho móvil, conduciéndose metano y dióxido de carbono convenientemente en contracorriente al sólido. El recinto de reacción está realizado para ello de manera conveniente como un pozo vertical, de modo que el movimiento del lecho móvil se produce por sí solo bajo la acción de la fuerza de la gravedad. El lecho móvil puede ser recorrido ventajosamente de manera homogénea y uniforme. El lecho móvil permite un modo de funcionamiento continuo o casi continuo.

Una variante particularmente preferida del procedimiento de acuerdo con la invención prevé introducir en el recinto de reacción el sólido con contenido en carbono a la temperatura ambiente, calentarlo allí primeramente hasta una temperatura máxima y, a continuación, enfriarlo de nuevo, encontrándose la temperatura máxima en una zona de alta temperatura en la que reinan temperaturas en el intervalo de 1000°C. El enfriamiento puede llevarse a como máximo 500 K, preferiblemente hasta 300 K, todavía más preferiblemente hasta 50 K por encima de la temperatura ambiente, de modo que no es necesario un enfriamiento o bien apagado del sólido con contenido en carbono retirado del recinto de reacción. Para la configuración y el mantenimiento del perfil de temperaturas descrito se propone introducir en el recinto de reacción una mezcla gaseosa con contenido en metano y dióxido de carbono a la temperatura ambiente y conducirla en contracorriente a través del lecho móvil. En su recorrido por el recinto de reacción, la mezcla gaseosa intercambia calor en contacto directo con el lecho móvil, en donde la mezcla gaseosa es calentada hasta aprox. 1000°C y el lecho móvil es enfriado al mismo tiempo. Gas de síntesis caliente formado en la zona de alta temperatura se continúa conduciendo en contracorriente a través del lecho móvil y se enfría en intercambio de calor directo con éste, de modo que hidrógeno y monóxido de carbono pueden ser retirados del recinto de reacción con una temperatura cercana a la temperatura ambiente. Mediante la elevada integración energética pueden compensarse los inconvenientes que resultan al renunciar a un catalizador muy activo especial en relación con la demanda total de energía. Para la generación de gas de síntesis, la energía térmica necesaria se genera, en particular, en la zona de alta temperatura y/o se incorpora en la zona de alta temperatura. La generación y/o incorporación de energía térmica en otros puntos del recinto de reacción no debe, sin embargo, excluirse.

El gas de síntesis formado en la zona de alta temperatura se ha de enfriar lo más rápidamente posible, con lo cual puede suprimirse de manera eficaz la reacción de Boudouard y la metanización, en las que se forma metano, por una parte, a partir de monóxido de carbono, dióxido de carbono y carbono y, por otra parte, hidrógeno y carbono o a partir de hidrógeno y monóxido de carbono. Bajo determinadas circunstancias, no es suficiente para ello la corriente cuantitativa con la que es conducido el lecho móvil a través de la zona de alta temperatura. En este caso, la invención prevé un circuito formado por granulado con contenido en carbono, a través del cual es conducida en contracorriente una parte del gas de síntesis formado en la zona de alta temperatura y es enfriado con ello. Asimismo, es posible el empleo de un tubo de intercambio de calor, a través del cual se evacúa calor del gas de síntesis. Tanto el calor evacuado a través del circuito de granulado como también a través del tubo de intercambio de calor puede aprovecharse para el precalentamiento de sustancias de partida.

Los granos de los que se compone el granulado con contenido en carbono retirado del recinto de reacción se dispersan en su tamaño de grano y en su densidad, de modo que no es posible un aprovechamiento directo del granulado, por ejemplo como coque de alto horno en el que se exige un tamaño de grano entre 35 y 80 mm. De acuerdo con la invención, está previsto, por lo tanto, que el granulado con contenido en carbono retirado del recinto de reacción sea clasificado mediante tamizado y/o cribado. Granos que se encuentran dentro de la especificación exigida se expulsan en forma de producto. Granos cuyo diámetro es demasiado pequeño, o cuya densidad es demasiado baja para la finalidad de empleo pretendida se devuelven preferiblemente de nuevo, al mismo recinto de

# ES 2 552 528 T3

reacción o a un recinto de reacción hecho funcionar en paralelo. Granos con diámetros demasiado grandes son rotos antes de su retorno y la porción fina es devuelta.

Para la generación de un gas de síntesis muy puro puede ser necesario purificar de sustancias las corrientes de sustancias a introducir en el recinto de reacción, que son por sí mismas indeseadas en el gas de síntesis y que pueden reaccionar en el recinto de reacción para dar sustancias indeseadas. Adicional o alternativamente pueden separarse sustancias indeseadas también a partir de los gases retirados del recinto de reacción. A las sustancias indeseadas pertenecen, por ejemplo, compuestos de azufre, compuestos aromáticos de uno o varios anillos tales como, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno y/o naftaleno, así como otros hidrocarburos que pueden estar contenidos, entre otros, en el gas natural.

Una ejecución del procedimiento de acuerdo con la invención prevé por lo tanto, que un gas que aparece en el procedimiento sea conducido para la purificación a través de un lecho de coque y, con ello, sea liberado de sustancias que por sí mismas sean indeseadas en el gas de síntesis o puedan reaccionar en el recinto de reacción para dar sustancias indeseadas. Independientemente de su calidad, el coque cargado con sustancias indeseadas durante la purificación del gas puede ser eliminado mediante combustión o puede ser aportado como materia prima a una coquería.

El procedimiento de acuerdo con la invención se adecúa, en particular, para la reacción de gas natural para formar gas de síntesis, en donde en función de los yacimientos de gas natural, la proporción de metano en el gas natural oscila típicamente entre 75 y 99% de la fracción molar. En este caso, el dióxido de carbono y el gas natural pueden ser introducidos conjuntamente o por separado en al menos un punto en el recinto de reacción. Sin embargo, también es posible la reacción de gases de alto horno tales como gas de horno de coque y/o gas convertidor y/o gases de hornos de cubilote que contienen tanto metano como también dióxido de carbono. Particularmente adecuados son gases de hornos de cubilote que son hechos funcionar con oxígeno técnicamente puro o con aire que está enriquecido con oxígeno. Debido a su escaso contenido en nitrógeno, el gas de alto horno obtenido en este caso presenta porciones elevadas de monóxido de carbono y dióxido de carbono.

20

30

35

40

45

50

25 En la realización del procedimiento de acuerdo con la invención puede prepararse, a diferencia del estado de la técnica, un gas de síntesis sin una carga en sólidos digna de mención.

A pesar de que los intervalos de temperaturas de acuerdo con la invención se sitúan por encima de los intervalos mencionados en el estado de la técnica, esto no representa ningún inconveniente de rentabilidad, dado que la variante de procedimiento de acuerdo con la invención aquí descrita contiene un grado, hasta ahora no alcanzado, de recuperación de calor.

En lo que sigue se ha de explicar con mayor detalle la invención con ayuda de un ejemplo de realización representado esquemáticamente en la **Figura 1**.

La Figura 1 muestra una variante del procedimiento de acuerdo con la invención en la que metano y dióxido de carbono son hechos funcionar en un proceso continuo para formar gas de síntesis y un producto de carbono, por ejemplo carbono de insuflado para un alto horno.

A través de la conducción 1 se introduce un granulado con contenido en carbono en el que se trata, por ejemplo, de coque menudo, con la temperatura ambiente desde arriba al recinto de reacción R a través del cual es conducido hacia abajo subsiguientemente, bajo la acción de la fuerza de la gravedad a un lecho móvil W. Un gas 2 con contenido en metano, que se puede tratar, por ejemplo, de una mezcla gaseosa a base de gas natural y dióxido de carbono, es conducido al mismo tiempo desde abajo al recinto de reacción R y es conducido hacia arriba en contracorriente a través del lecho móvil W. El gas 2, que en su entrada en el recinto de reacción R presenta la temperatura ambiente, es calentado en su recorrido hacia arriba en intercambio de calor directo con el lecho móvil W. En la zona de alta temperatura H, en la reinan temperaturas no superiores a 1000°C, reaccionan en primer término metano y dióxido de carbono para formar hidrógeno y monóxido de carbono, con lo cual se forma un gas de síntesis. Mediante la descomposición térmica de metano y la reacción de Boudouard se forma, sin embargo, también carbono que se acumula en más de 95% en los granos con contenido en carbono del lecho móvil W. El gas de síntesis caliente formado continúa fluyendo hacia arriba, siendo enfriado en intercambio de calor directo con el lecho móvil W, de modo que a través de la tubería 3 se puede retirar gas de síntesis con una temperatura que se encuentra por encima de la temperatura ambiente, pero al menos 500 K por debajo de la temperatura de reacción. En el dispositivo de separación T se separa hidrógeno 4 del gas de síntesis que a continuación es hecho reaccionar en el dispositivo calefactor eléctrico P con ayuda de un arco eléctrico en un gas 5 caliente. Con una temperatura entre 3000 y 10000 K, el gas 5 caliente se introduce en la zona de alta temperatura H y proporciona allí la energía requerida para la generación del gas de síntesis. En el extremo inferior del recinto de reacción R se retira el granulado 6 que, en virtud de los productos acumulados con elevado contenido en carbono y bajo contenido en cenizas y azufre, puede ser empleado, por ejemplo, como aditivo de coquerías o como agente de coquización de hierro de fundición aleado en funderías. Componentes del granulado 6 que no cumplen los requisitos de calidad, porque presentan un diámetro demasiado grande o demasiado pequeño o, por ejemplo, una densidad demasiado baja, son separados en el dispositivo de separación S mediante tamizado y/o cribado y, después de un eventual desmenuzamiento a través de la tubería 7, son conducidos de nuevo al recinto de reacción R. En el caso del resto 8 remanente se trata de coque de alto horno que es entregado como producto de alto valor.

5

#### REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la generación de gas de síntesis, en el que se introducen metano y dióxido de carbono en un recinto de reacción y se hacen reaccionar en un lecho sólido con contenido en carbono para dar hidrógeno y monóxido de carbono, caracterizado por que el lecho sólido con contenido en carbono es conducido como lecho móvil a través del recinto de reacción, en donde el gas de síntesis formado en el recinto de reacción es conducido en contracorriente al lecho móvil y en este caso es enfriado en intercambio de calor directo con el sólido con contenido en carbono.

5

15

- 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que metano y dióxido de carbono se hacen reaccionar a temperaturas entre 800 y 1600°C, y de manera particularmente preferida entre 900 y 1400°C.
- 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por que como sólido con contenido en carbono se emplea un granulado con contenido en carbono que presenta al menos 80% en peso de carbono y una granulación de 0,1 a 100 mm.
  - 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la relación oxígeno/carbono de las sustancias de partida gaseosas se ajusta de manera preestablecida de manera que en el recinto de reacción se forma carbono o se separa del sólido con contenido en carbono.
  - 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que al menos una parte de la energía térmica necesaria para la generación del gas de síntesis se genera en el recinto de reacción y/o se incorpora en el recinto de reacción a través de un gas caliente.
- 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 5, caracterizado por que el sólido con contenido en carbono es conducido como lecho móvil de forma continua, a través del recinto de reacción.
  - 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el gas de síntesis formado en el recinto de reacción es enfriado a través de un circuito formado por granulado con contenido en carbono.
  - 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el gas de síntesis formado en el recinto de reacción es enfriado a través de un tubo de intercambio de calor.
- 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que como sólido con contenido en carbono se emplea un granulado a base de coque de coquería de baja calidad y/o coque menudo a base de lignito o hulla muy poroso y/o de coque obtenido a partir de biomasa.
  - 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 3 a 9, caracterizado por que una parte del granulado con contenido en carbono retirado del recinto de reacción es devuelto de nuevo al recinto de reacción.
- 30 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que gas natural y/o gas del horno de coque y/o gas convertidor y/o gas de hornos de cubilote o altos hornos son introducidos en al menos un lugar en el recinto de reacción y son hechos reaccionar para formar gas de síntesis.
  - 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que un gas que aparece en el procedimiento para la purificación de sustancias indeseadas es conducido a través de un lecho de coque.
- 35 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que el procedimiento se lleva a cabo de forma continua.

