

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 783**

51 Int. Cl.:

C10K 1/34 (2006.01)
B01J 23/38 (2006.01)
C10J 3/84 (2006.01)
C10K 3/02 (2006.01)
C10J 3/00 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)
B01J 23/40 (2006.01)
C10J 3/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.03.2011 PCT/FI2011/050181**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **09.09.2011 WO11107661**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.03.2011 E 11750242 (7)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.04.2017 EP 2542654**

54 Título: **Método para reformar gas de gasificación**

30 Prioridad:

03.03.2010 FI 20105201

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.07.2017

73 Titular/es:

**NESTE OIL OYJ (100.0%)
Keilaranta 21
02150 Espoo, FI**

72 Inventor/es:

**SIMELL, PEKKA;
KURKELA, ESA y
HILTUNEN, ILKKA**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 625 783 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 reformar gas de gasificación

5 La presente invención se refiere a un método para reformar gas de gasificación, según la reivindicación 1.

Según tal método, para descomponer las impurezas orgánicas que están comprendidas en el gas de gasificación, se pone en contacto con un catalizador de metal en un reformador en presencia de un agente oxidante.

10 La gasificación de biomasa con oxígeno o vapor de agua, tal como madera, turba, paja o desechos de madera, genera gas que comprende hidrógeno aproximadamente del 35-45 % en volumen, monóxido de carbono del 20-30 % en volumen, dióxido de carbono del 15-25 % en volumen, metano aproximadamente del 8-12 % en volumen y nitrógeno del 3-5 % en volumen. Es posible usar este gas como, entre otros, un gas de síntesis de combustibles de categoría diésel. La gasificación de biomasa con vapor/oxígeno es una alternativa interesante económicamente,
15 siempre y cuando la escala de la operación sea lo suficientemente grande.

Los problemas con la gasificación son las grandes variaciones en la composición de gases y el porcentaje de impurezas. Es posible purificar gas de gasificación eficientemente de impurezas alquitranadas y amoníaco que están contenidos en el mismo usando catalizadores a una temperatura alta. Ejemplos de catalizadores que son adecuados
20 para descomponer alquitrán son los catalizadores de níquel y dolomitas, las temperaturas operativas de las cuales son como mínimo de 800-900 °C. Con respecto a la tecnología conocida, nos referimos a la publicación de Simell, P: Catalytic hot gas cleaning of gasification gas. VTT Publications 330. Espoo 1997.

Un catalizador de zirconio (Patente FI 110691), que se ha desarrollado por el Centro de Investigación Técnica de
25 Finlandia VTT, también funciona de forma relativamente eficiente en la descomposición de alquitranes, especialmente hidrocarburos más pesados. Además, el catalizador de zirconio permite el uso de un intervalo de temperatura considerablemente más amplio que el catalizador de níquel, es decir, a un intervalo de temperatura de 600-900 °C.

30 En particular, cuando se usan catalizadores de níquel, la alta temperatura necesaria constituye un problema, como lo hace, en parte, también la tendencia, causada por la temperatura, a formar hollín (coque) durante el proceso de acondicionamiento del gas catalítico. El problema de carbonización se empeora adicionalmente en aplicaciones de gas de síntesis, en el que también se deben reformar hidrocarburos ligeros (por ejemplo, metano) lo más eficientemente posible. En este caso, los catalizadores de metal, especialmente de níquel, deben usarse a
35 temperaturas muy altas (950 a 1100 °C). La generación de hollín causa acumulaciones de depósitos de carbono en los catalizadores y en el reactor, y pueden dar lugar con el tiempo a la obstrucción del reactor por completo.

En la puesta en marcha del proceso de gasificación, el uso de catalizadores de níquel u otros metales presenta problemas, también, debido a que la temperatura en la unidad catalítica es relativamente baja, inferior a 700 °C.
40 Durante la puesta en marcha, el funcionamiento del gasificador también puede ser en ocasiones inestable, y el contenido de alquitrán en el producto gaseoso puede entonces ocasionalmente aumentar de forma extremadamente alta. Estas condiciones de forma conjunta pueden causar una acumulación de carbono en el catalizador de níquel y obstruir el reactor de catalizador, y acelerar la desactivación del catalizador de níquel.

45 Un reformador catalítico, que se usa en la purificación de gas de gasificación, se calienta generalmente usando oxidación parcial (combustión parcial) del gas en una posición delante del lecho del catalizador o en el lecho del catalizador, en cuyo caso el proceso se denomina como "reformado autotérmico". Después de que el gas se haya oxidado, su temperatura aumenta considerablemente, en cuyo caso también aumenta el número de las reacciones secundarias térmicas, es decir, carbonización.

50 Es posible reducir la carbonización del catalizador de metal en el reformador usando un reformado por fases. El reformado por fases significa que el reformado se lleva a cabo en diversas etapas, es decir, zonas de reacción secuenciales, en las que se usan dos o más catalizadores.

55 Según la Especificación de Patente FI nº 118647 (Method for reforming a gas containing tarry impurities, inventores: P. Simell y E. Kurkela), en la primera etapa de un reformador por fases ("etapa de pre-reformado" o "pre-reformador"), se usa un catalizador de zirconio. Mientras que el gas se oxida parcialmente en el catalizador de zirconio, los compuestos de alquitrán más pesados se descomponen en compuestos gaseosos. No se genera casi carbono en el catalizador de zirconio y, por consiguiente, no se produce ningún tipo de bloqueo de carbono en el
60 reactor.

Sin embargo, los resultados de las series de ensayos que se llevaron a cabo muestran que el uso de un catalizador de zirconio en el pre-reformador no siempre reduce la generación de coque adecuadamente. Esto se aplica en casos en los que se necesitan temperaturas muy altas (superiores a 900 °C) en la etapa secundaria. Tales
65 ocasiones ocurren por ejemplo en aplicaciones de gasificación de síntesis en la que debe usarse un catalizador de níquel a temperaturas altas para el verdadero reformado.

En condiciones tales como estas, para garantizar la funcionalidad del proceso, lo más importante es evitar la generación de coque en las primeras capas del catalizador (etapa de pre-reformado).

5 Un objetivo de la presente invención es eliminar algunas de las desventajas asociadas con la tecnología conocida y proporcionar una solución completamente nueva para tratar gas de gasificación. La presente invención se basa en el principio de que las impurezas orgánicas (alquitrán e hidrocarburos ligeros, tales como etileno y butadieno) que están contenidas en el gas de gasificación se descomponen en un reformador catalítico a una temperatura aproximadamente de 500 a 900 °C y en presencia de un catalizador de metal noble.

10 En la práctica, esto puede llevarse a cabo por ejemplo conduciendo el gas de gasificación a un reformado de multi-etapa, en al menos una primera etapa en la que se usa un catalizador de metal noble y una segunda etapa que sigue a una primera etapa, se usa un catalizador de reformado verdadero que comprende metal tal como níquel o un metal noble. El catalizador de metal noble de la primera etapa reduce los problemas de los catalizadores de metal de la segunda etapa del reformador, problemas que están asociados con la generación de carbono.

15 Tal y como se ha explicado anteriormente, la presente invención genera un nuevo uso de catalizadores de metal noble en el pre-formado de gas de gasificación, uso que elimina los problemas que surgen a partir de la generación de carbono en catalizadores de metal de la etapa secundaria de un reformador.

20 Más específicamente, el método según la presente invención es un método para reformar gas de gasificación según la reivindicación 1.

25 Se consiguen ventajas considerables con la presente invención. De este modo, el uso de un catalizador de metal noble reduce el riesgo de desactivación de los catalizadores de metal y, por consiguiente, aumenta la vida útil de este catalizador. Si se evitan o se atrasan considerablemente las reacciones para generar carbono, también se evita el bloqueo del reactor, causada por la generación de coque. Es posible utilizar esta solución en todo este tipo de centrales eléctricas o procesos en la industria química que se basan en la gasificación y en las que no se permite que el gas comprenda alquitranes. Ejemplos de tales procesos son la producción de electricidad a partir de gas de gasificación usando un motor o una turbina (IGCC), y la producción de gas de síntesis, por ejemplo para síntesis de combustibles o metanol.

30 A continuación, la presente invención se examinará en más detalle con la ayuda de una explicación detallada y el dibujo adjunto. La figura 1 muestra un diagrama de flujo de proceso simplificado de una realización.

35 Como se ha descrito anteriormente, la presente invención se refiere al tratamiento de gas de gasificación mediante reformado. En particular, en la presente solución, el reformado se lleva a cabo en diversas etapas, en cuyo caso al menos en una primera etapa, el catalizador de reformado verdadero que se usa es un catalizador de metal, tal como un catalizador de níquel o de metal noble.

40 Habitualmente, la primera etapa es una etapa de pretratamiento, en la que los hidrocarburos ligeros que están contenidos en el gas de gasificación y los compuestos de alquitrán más pesados que aparecen como productos intermedios se descomponen. Los compuestos ligeros que tienen que descomponerse son en particular hidrocarburos C_1-C_6 insaturados, es decir, hidrocarburos olefinicos. Ejemplos de estos son hidrocarburos C_1-C_6 , tales como etileno y butadieno, que comprenden uno o dos enlaces dobles.

45 La reacción en la primera etapa se lleva a cabo en presencia de un agente oxidante, en cuyo caso el calor se genera en la reacción, calor que puede utilizarse en la verdadera etapa de reformado. Preferentemente, el agente oxidante se alimenta al gas de gasificación antes de que este agente se conduzca a la primera etapa del reformado.

50 De acuerdo con una realización, el procedimiento es que los desechos que comprenden metal noble de la primera etapa se conducen directamente al reformado de la segunda etapa.

55 De acuerdo con otra realización, el procedimiento requiere que un agente oxidante se alimente al reformado de la segunda etapa, también. Habitualmente, es posible alimentar el agente oxidante, como una alimentación intermedia, a los desechos de la primera etapa, antes de que ese agente se conduzca al reformado en la segunda etapa.

60 El pre-reformado es especialmente importante y particularmente así en esta segunda aplicación, porque el papel de los hidrocarburos olefinicos ligeros y compuestos de alquitrán en la generación de coque se ve más pronunciado cuando la temperatura del gas aumenta en gran medida después de la zona de pre-reformado. Tal eventualidad sucede, por ejemplo, cuando se alimenta oxígeno a la segunda etapa del reformador.

En todas las aplicaciones anteriores, se usa por ejemplo aire, oxígeno o una mezcla de los mismos como agente oxidante.

65 La temperatura de la primera etapa de reformado se encuentra en el intervalo de 500 a 900 °C. El intervalo de temperatura de la segunda etapa es superior a 900 °C, por ejemplo, superior a 900 °C pero habitualmente inferior a

1500 °C.

5 Tanto en el pre-reformado como, posiblemente, en el verdadero reformado, se usa un catalizador de metal noble, el metal de cual se elige a partir de los metales de los grupos 8-10 en la tabla periódica. En particular, al menos un metal de los grupos 8-10 en la tabla periódica, tal como Ru, Rh, Pd o Pt, actúa como el catalizador de metal noble. El catalizador de metal noble puede usarse como un compuesto único o como una combinación de dos o más metales.

10 En principio, es posible usar catalizadores de metal autosoportados, pero teniendo en cuenta el precio de estos materiales, por ejemplo, y su resistencia mecánica es económico usar un soporte en el catalizador. De este modo, habitualmente, los metales funcionan sobre la superficie de un soporte, tal como por ejemplo sobre la superficie de óxido de aluminio u óxido de zirconio. Su porcentaje en el soporte puede estar dentro del intervalo del 0,01 al 20 % en peso, más preferentemente del 0,1 al 5 % en peso, calculado a partir del peso del soporte.

15 Es posible producir catalizadores de metal noble (tanto para el pre-reformado como para el verdadero reformado) de una forma que se conoce *per se*. Los metales pueden añadirse al soporte usando cualquier método que pueda aplicarse en la producción de catalizadores. Un ejemplo de estos es la impregnación en el soporte. Habitualmente, la impregnación se lleva a cabo dispersando o disolviendo el metal o su precursor en un medio adecuado, a partir del cual el metal se une al soporte mediante el proceso de precipitación o estratificación. También es posible llevar el metal o su precursor al soporte a partir de una fase de vapor, o bien condensando el compuesto sobre la superficie o bien uniéndolo directamente a partir de la fase de vapor al soporte mediante quimisorción.

25 El soporte, a su vez, puede formar un recubrimiento (recubrimiento por inmersión) por ejemplo sobre una partícula o sobre una estructura de panal de cerámica o de metal. También es posible que una estructura de panal o una partícula funcione como tal, es decir, sin una capa de recubrimiento por inmersión, como soporte de metales nobles.

30 También es posible usar níquel, especialmente un catalizador de Ni/C, como el verdadero catalizador de reformado, como se describe en la publicación de Simell, P, Catalytic hot gas cleaning of gasification gas. VTT Publications 330. Espoo 1997.

35 Un proceso según la presente invención puede comprender una o más zonas de pretratamiento. De este modo, es posible disponer un catalizador de metal noble en diversos lechos de reacción que se disponen en serie en la dirección del flujo del gas. Entre los lechos de reacción, puede disponerse un dispositivo termorre recuperador. En este caso, o bien las zonas de reacción pueden tener lechos de catalizador los cuales comprenden todos los mismos metales nobles, o bien diferentes catalizadores, por ejemplo, pueden usarse diferentes metales nobles en los lechos de catalizadores de metal noble secuenciales.

40 La zona de pretratamiento comprende al menos una zona de catalizador de zirconio y al menos una zona de catalizador de metal noble.

La zona de catalizador de zirconio se dispone en la dirección de flujo en una posición delante de la etapa de catalizador de metal noble.

45 Es posible producir el catalizador de zirconio, es decir, un catalizador basado en zirconio, a partir de óxido de zirconio (ZrO_2), que está aleado con otro óxido metálico, tal como óxido de aluminio (Al_2O_3). El porcentaje de óxido de zirconio o un compuesto de zirconio correspondiente en la aleación es entonces preferentemente más del 50 % del peso de la aleación.

50 El compuesto de zirconio puede estar sobre las superficie de un soporte inerte o impregnado en el soporte. También puede ser el recubrimiento de una estructura de panal de cerámica o de metal.

55 Con respecto al uso y la producción del catalizador de zirconio, se hace referencia a la patente FI nº 118647. En la presente solución, el catalizador de zirconio funciona de forma similar a la solicitud según la anterior patente FI y descompone los compuestos de alquitrán más pesados, lo cual genera carbono y mejora el funcionamiento tanto del catalizador de metal noble como de la etapa secundaria del reformador.

60 La zona de pre-reformado que se basa en la combinación de un catalizador de zirconio/metal noble se describe en el dibujo adjunto, en el que la combinación de un gasificador 1 y una unidad de reformado 3 se representa mediante un diagrama simplificado.

65 Basándose en lo anterior, en la presente invención, al menos un lecho que comprende un catalizador a base de zirconio se dispone en una posición delante de uno o varios (habitualmente 1-5) lechos de metal noble. Tal lecho del catalizador del reformado, lecho que se encuentra primero en la dirección del flujo, es decir, un primer lecho de catalizador a base de zirconio, protege muy eficientemente el catalizador de metal noble de tal forma que este catalizador no se carboniza hasta el punto en que deje de funcionar.

De acuerdo con otra realización preferente, se dispone un lecho de níquel detrás del lecho de metal noble. En la presente solicitud, también, es posible e incluso económico disponer en una posición delante del lecho de metal noble, una capa de catalizador a base de zirconio descrita anteriormente, cuya capa evita la carbonización de la capa de metal noble.

5 A continuación, se examinará la realización según el dibujo adjunto:

10 La unidad de reformado constituye una zona de pre-reformado 4, 5 que comprende un catalizador de metal noble, y la verdadera zona de reformado 6 que comprende un catalizador de metal. La zona tiene un conducto de alimentación 2 para alimentar en el gas de gasificación, y un conducto de salida 7 para retirar el gas reformado.

15 Gas que comprende, entre otros, hidrógeno y monóxido de carbono que se genera en un gasificador, marcado con el número 1 en el diagrama, a partir de un combustible gasificable, tal como biomasa, con la ayuda de un material gasificante. Aire, oxígeno o vapor de agua, o una mezcla de dos o más de estos, actúa como el material gasificante. El material gasificante se alimenta al gasificador desde abajo y el combustible (que es más pesado que el aire) desde arriba. El gasificador puede ser un reactor de lecho fluidizado, un reactor de masa circulante o un reactor similar.

20 Antes de que el gas se conduzca a la verdadera zona de reformado, se alimenta un oxidante al gas de gasificación para generar reformado. Si se necesitase, las partículas se separan del gas ya en esta etapa o antes de que se añada el gas, generalmente siempre antes de la primera etapa de reformado.

25 El gas se conduce a la parte superior del reactor, a través del conducto de alimentación 2 al reformador 3, en el cual es posible purificar gas de gasificación eficientemente de impurezas alquitranadas y amoniaco que están contenidos en el mismo usando catalizadores a una temperatura alta.

30 En el caso según el diagrama, la zona de pre-reformado comprende dos zonas de catalizador subsiguientes 4, 5, la primera de las cuales es una capa de catalizador de zirconio 4 y la segunda es una capa de catalizador de metal noble 5.

La zona de pre-reformado 4, 5, se instala en la dirección del flujo del gas en una posición delante del catalizador de reformado 6, como se muestra en el diagrama.

35 También es posible disponer el reactor de la etapa de pre-reformado 4, 5 de tal forma que los catalizadores de zirconio y de metal noble en la misma están estratificados. En este caso, el catalizador de zirconio habitualmente es el primero en el flujo de gas, en una posición delante de la capa del catalizador de metal noble.

40 En una posición que sigue al último lecho del catalizador de metal noble de la zona de pre-reformado, en la dirección del flujo de gas, se encuentra la verdadera zona catalítica de reformado 6, que comprende un catalizador de níquel u otro verdadero catalizador de reformado similar. Como se ha mencionado anteriormente, es posible conducir oxígeno o aire u otro oxidante a la zona de reformado para aumentar la temperatura.

45 En el caso del diagrama, se alimenta un oxidante al flujo de desecho del pre-reformado. La verdadera zona de reformado 6 del reformador puede dividirse en una o más zonas de tal forma que cada una constituye capas de catalizador de metal noble y capas de catalizador de níquel, tal como se ha descrito anteriormente. El tratamiento del gas puede llevarse a cabo en reactores separados, también, que se posicionan en relación al flujo de gas como se ha descrito anteriormente.

50 Durante el reformado que tiene lugar en el catalizador de metal noble, los compuestos del producto intermedio ligero, por ejemplo eteno y butadieno, que forman carbono y compuestos de alquitrán muy pesados, se descomponen.

55 La velocidad espacial del gas en el reformador es de 500 a 50000 l/h, de forma preferente aproximadamente de 1000 a 20000 l/h.

El flujo de desecho del reformado es de suficiente calidad como gas de síntesis para combustibles de categoría diésel o hidrocarburos correspondientes. El flujo de desecho se conduce a través del conducto de salida 7 para procesarlo adicionalmente. En una realización, el conducto de salida 7 puede conectarse a un reactor de gas de síntesis (no descrito).

REIVINDICACIONES

1. Un método para reformar gas de gasificación, para descomponer impurezas orgánicas comprendidas en el mismo,
5 - poniendo en contacto el gas con un catalizador de metal en presencia de un agente oxidante,
caracterizado por que
- 10 - el reformado se lleva a cabo en varias etapas, y
 - en al menos una primera etapa se usa un catalizador de metal noble, y una etapa de catalizador de zirconio se dispone en la dirección de flujo en una posición delante de la etapa de catalizador de metal noble,
 - en una segunda etapa que sigue a la primera etapa, el catalizador que se usa es un catalizador de metal
15 - la temperatura de la primera etapa está dentro del intervalo de 500 a 900 °C, y
 - la temperatura de la segunda etapa es superior a 900 °C.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el efluente de la primera etapa, que comprende metal noble, se conduce directamente al reformado en la segunda etapa.
- 20 3. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** se alimenta un agente oxidante al gas de gasificación antes de que este gas sea conducido a la primera etapa del reformado.
4. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** se usa aire, oxígeno o una mezcla de los mismos como agente oxidante.
- 25 5. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el agente oxidante se suministra también al reformado de la segunda etapa.
6. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el catalizador de zirconio comprende un compuesto de zirconio, tal como óxido de zirconio (ZrO₂).
- 30 7. El método de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado por que** el catalizador de zirconio comprende óxido de zirconio, que está aleado con otro óxido metálico, tal como óxido de aluminio, o el compuesto de zirconio está sobre la superficie de un soporte inerte o impregnado en un soporte.
- 35 8. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la velocidad espacial del gas en el reformado es de 500 a 50000 l/h, de forma preferente de 1000 a 20000 l/h.
9. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** al menos un metal de los grupos 8 a 10 en la tabla periódica, tal como Ru, Rh, Pd o Pt, o bien como compuesto único o bien como una combinación de dos o más metales, actúa como el catalizador de metal noble.
- 40 10. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** los metales funcionan sobre la superficie de un soporte, tal como óxido de aluminio u óxido de zirconio, en cuyo caso el porcentaje de los metales en el soporte se encuentra dentro del intervalo del 0,01 al 20 % en peso, más preferentemente del 0,1 al 5 % en peso, calculado a partir del peso del soporte.
- 45

