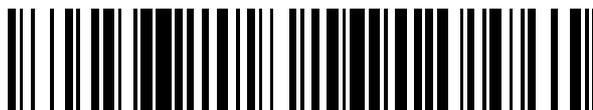


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 666 141**

51 Int. Cl.:

C01B 32/40	(2007.01)
C01B 3/24	(2006.01)
C10K 3/02	(2006.01)
C10J 3/00	(2006.01)
C01B 3/38	(2006.01)
C10J 3/06	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2013 PCT/IB2013/061032**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2014 WO14097142**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2013 E 13865384 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.02.2018 EP 2935098**

54 Título: **Preparación paralela de hidrógeno, monóxido de carbono y un producto que contiene carbono**

30 Prioridad:
21.12.2012 EP 12199043

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.05.2018

73 Titular/es:
**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:
**KERN, MATTHIAS;
GLENK, FRIEDRICH;
KLINGLER, DIRK;
BODE, ANDREAS;
KOLIOS, GRIGORIOS;
SCHUNK, STEPHAN;
WASSERSCHAFF, GUIDO;
BERNNAT, JENS;
ZOELS, BERND;
SCHMIDT, SABINE y
KÖNIG, RENE**

74 Agente/Representante:
CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 666 141 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

Preparación paralela de hidrógeno, monóxido de carbono y un producto que contiene carbono

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación paralela de hidrógeno, monóxido de carbono y un producto que contiene carbono, que está caracterizado porque se descomponen térmicamente uno o varios hidrocarburos y se retira al menos una parte de la mezcla de gas que contiene hidrógeno producida de la zona de reacción del reactor de descomposición a una temperatura de 800 a 1400 °C y se hace reaccionar con dióxido de carbono para dar una mezcla de gas que contiene monóxido de carbono e hidrógeno (gas de síntesis).

Las emisiones de CO₂ en Alemania ascendieron en el año 2010 a aproximadamente 960 millones de t de equivalente de CO₂, contribuyendo la industria química con aproximadamente el 5 %. Bajo puntos de vista ecológicos y económicos existen en el sector químico altos incentivos de reducir las emisiones de CO₂ mediante modificación de la base de materia prima, tecnologías de generación con bajo contenido en CO₂, optimización de la demanda de energía y aprovechamiento de CO₂ condicionado por el procedimiento para obtener productos químicos básicos de gran volumen. Los productos químicos básicos adecuados son por ejemplo hidrógeno y gas de síntesis. Este último forma la interfaz ideal para procedimientos petroquímicos existentes para la producción de por ejemplo metanol, dimetiléter o productos de Fischer-Tropsch. Las demandas a nivel mundial de hidrógeno y gas de síntesis se encuentran actualmente en 50 millones de t/a, o bien 220 millones de t/a.

El reformado con vapor es el procedimiento más ampliamente extendido actualmente para la generación de gas de síntesis con una relación de hidrógeno con respecto a monóxido de carbono de 2,5 a 3,0 a partir de hidrocarburos ligeros. Mediante el gasto adicional de la realización de una etapa de desplazamiento puede reducirse la proporción de hidrógeno aún adicionalmente en perjuicio de la proporción de monóxido de carbono. Las materias primas gas natural, gas licuado o nafta se hacen reaccionar con vapor de agua en reactores tubulares catalíticos de manera endotérmica para dar gas de síntesis con alto contenido en hidrógeno. El calor de procedimiento y el calor de gas de escape se usan para la generación de vapor.

Es problemática la preparación de gas de síntesis con una relación de hidrógeno con respecto a monóxido de carbono de 1,0 a 2,0 mediante reformado con vapor. Esta relación de H₂/CO es especialmente importante para el aprovechamiento posterior en el sector de combustibles y productos químicos y representa para el reformado con vapor un reto especial, dado que en este caso se requieren catalizadores que presenten una estabilidad especial frente a la coquización. Los procedimientos alternativos para la preparación de gas de síntesis con una relación de H₂/CO de 1,0 a 2,0 son el reformado autotérmico de gas natural y la oxidación parcial. Ambos procedimientos se usan técnicamente, sin embargo requieren el uso de oxígeno puro que se obtiene mediante descomposición del aire. Por ejemplo, la oxidación parcial de gas natural requiere en la entrada una relación molar teórica de O₂:CH₄=1:2. La descomposición del aire criogénica energéticamente muy exigente es por tanto para los dos últimos procedimientos un generador de costes determinante.

Los consumidores importantes de gas de síntesis son entre otros la síntesis de metanol (relación de hidrógeno con respecto a monóxido de carbono de 2:1), la oxo-síntesis para la preparación de alcoholes y aldehídos a partir de olefinas (relación de hidrógeno con respecto a monóxido de carbono de 1:1) o la síntesis de Fischer-Tropsch para dar alcanos (relación de hidrógeno con respecto a monóxido de carbono de 2:1) o la síntesis de Fischer-Tropsch para dar olefinas (relación de hidrógeno con respecto a monóxido de carbono de 1:1).

Además sirve el gas de síntesis como fuente de hidrógeno para la síntesis de amoníaco. Para ello se enriquece adicionalmente en hidrógeno un gas de síntesis rico en hidrógeno procedente del reformado con vapor (relación de hidrógeno con respecto a monóxido de carbono de 3:1) en una etapa de reacción de desplazamiento de gas de agua. A este respecto se convierte CO en CO₂, que se separa posteriormente. Debido a ello se obtiene hidrógeno puro.

Otro inconveniente del reformado con vapor catalítico es su sensibilidad frente a venenos de catalizador tal como por ejemplo azufre. Para proteger el catalizador frente a esto debe purificarse de manera costosa el gas de alimentación en etapas de procedimiento colocadas previamente. Los compuestos de azufre orgánicos, por ejemplo mercaptanos o tiofenos se hidrogenan previamente en catalizadores de Co-Mo o Ni-Mo para dar sulfuro de hidrógeno. El sulfuro de hidrógeno se hace reaccionar por ejemplo en ZnO, que se convierte a este respecto en ZnS y debe sustituirse regularmente. Además está incompleta la integración de calor del reformado con vapor, se usa únicamente de manera aproximada un 50 % del calor generado de manera eficaz para la reacción. Además, el gas de síntesis así preparado presenta una huella de CO₂ adecuadamente alta de aprox. 40 kg_{CO2}/100 kg_{gas de síntesis}.

El reformado de metano y dióxido de carbono, una vía alternativa para la preparación de gas de síntesis, es de gran interés económico, dado que este procedimiento ofrece la posibilidad de preparar gas de síntesis como producto químico base importante aprovechando dióxido de carbono como sustancia de partida. Según esto podría unirse el dióxido de carbono, que se produce en numerosos procesos como producto de residuo, a ruta química. Mediante esto existe la posibilidad de reducir la emisión de dióxido de carbono en la atmósfera. También en este caso representa el desarrollo de catalizadores un reto especial, dado que en este caso se requieren igualmente los catalizadores que presentan una estabilidad especial frente a la coquización.

Los procedimientos de este tipo se conocen por ejemplo por las solicitudes de patente US 2009/203519 y US 2011/089378. Ambas solicitudes describen procedimientos en los que se conducen metano y dióxido de carbono a través de un catalizador y a este respecto se convierten mediante reformado en seco. Debido al equilibrio de Boudouard así como a la descomposición térmica de metano se produce carbono, que se deposita entre otros sobre el catalizador y envenena a éste, de modo que en intervalos periódicos debe sustituirse el catalizador o regenerarse.

Otra vía alternativa para la preparación de gas de síntesis usando dióxido de carbono como sustancia de partida es la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (RWGS). La activación de CO₂ con hidrógeno a través de la RWGS conduce a monóxido de carbono y agua y es endotérmica con 41 kJ/mol en condiciones normales. De acuerdo con el equilibrio termodinámico se requieren para una formación de CO sustancial temperaturas superiores a 500 °C, dado que a temperaturas por debajo de 500 °C se realiza por lo demás preferentemente una metanización. Para la reacción se conocen sólo estudios de laboratorio (Luhui, W.; Shaoxing, Z.; Yuan, L.: Reverse water gas shift reaction over co-precipitated Ni-CeO₂ catalysts. *Journal of Rare Earths* 2008, 26, 66-70; Yablonsky, G.S.; Pilasombat, R.; Breen, J.P.; Bruch, R.; Hengrasmee, S.: Cycles Across an Equilibrium: A Kinetic Investigation of the Reverse and Forward WGS Reaction over a 2% Pt/CeO₂ Catalyst (Experimental Data and Qualitative Interpretation). *Chem. Eng. Sci.* 2010, 65, 2325-2332; Jess, A.; Kaiser, P.; Kern, C.; Unde, R.B.; Olshausen, C.: Considerations concerning the Energy Demand and Energy Mix for Global Welfare and Stable Ecosystems. *Chemie Ingenieur Technik* 2011, 83, 1777-1791).

El documento DE 11 2010 003 184 divulga un procedimiento para la generación de gas de síntesis, en el que: (a) se descompone metano – procedente de una etapa de gasificación – en una segunda etapa de reacción térmicamente en hidrógeno y carbono y (b) se conduce una parte de la mezcla de gas que contiene hidrógeno producida a este respecto procedente de la segunda etapa de reacción en una tercera etapa de reacción, para hacerse reaccionar allí con dióxido de carbono mediante reacción inversa de desplazamiento de gas de agua para dar agua y monóxido de carbono. El carbono generado en la descomposición térmica se usa o bien como producto de partida para la conversión de CO₂ o como combustible para la facilitación del calor de reacción para la reacción de gasificación.

A escala técnica no se realiza hasta ahora la reacción RWGS, dado que hasta ahora no está a disposición ninguna fuente de hidrógeno económica con baja huella de CO₂ o huella de CO₂ aceptable, que pudiera justificar una realización económica de la reacción RWGS a altas temperaturas.

Los procedimientos más competitivos para la preparación de hidrógeno son ahora como antes procedimientos de reformado con vapor. Estos procedimientos si bien tienen una ventaja del precio inherente que repercute en el precio del hidrógeno, sin embargo está acoplada la generación de hidrógeno con una alta emisión de dióxido de carbono. Por tanto no es práctico desde el punto de vista técnico y económico usar el hidrógeno generado en el reformado con vapor para la hidrogenación de dióxido de carbono en otra etapa de procedimiento endotérmica. Si bien las fuentes de hidrógeno alternativas a base de materias primas regenerativas pueden evitar el acoplamiento de la producción de dióxido de carbono procedente de la generación de hidrógeno, sin embargo ha de considerarse en este caso que el alto nivel de temperatura del RWGS requerido para la generación de gas de síntesis requiere aún una alta entrada de energía.

Aunque las reacciones de RWGS de alta temperatura serían ventajosamente eficaces para conseguir un alto rendimiento de dióxido de carbono y para suprimir la metanización y la formación de carbono como reacciones secundarias indeseadas, se ha sometido a estudio esto hasta ahora poco. La realización de la reacción a este nivel de temperatura requiere un gasto técnico muy alto para la entrada de calor o un acoplamiento energéticamente favorable con una fuente de temperatura alta. Según el estado de la técnica actual se tienen en cuenta para la entrada de energía de alta temperatura únicamente hornos que pueden compararse con los reformadores con vapor. En estos procedimientos puede absorberse la cantidad de calor generada sin embargo sólo aprox. en un 50 % por la reacción endotérmica. El calor en exceso debe descargarse por consiguiente en una red costosa de intercambiadores de calor y reconducirse en el procedimiento, por ejemplo para el calentamiento previo de las entradas.

En la bibliografía, por ejemplo Kreysa, CIT 80 (2008),901-908, se encuentran indicios de que puede prepararse hidrógeno con una baja huella de CO₂ con ayuda de una descomposición térmica (pirólisis) de hidrocarburos en un lecho fluidizado de un granulado que contiene carbono. Mediante la conducción en contracorriente de la mezcla de reacción gaseosa y del granulado que contiene carbono se realiza un procedimiento con reconducción de calor integrada. Con este procedimiento puede conseguirse sin embargo en el mejor de los casos un grado de acción de la integración de calor – definido como relación de la cantidad de calor consumida por la reacción endotérmica con respecto a la cantidad de calor introducida – del 83 %. Un motivo para ello es la relación de las capacidades caloríficas entre los productos de partida y los productos de la pirólisis: por ejemplo asciende la capacidad calorífica específica promedio del metano usado entre 100 °C y 1200 °C a 4,15 J/g/K. La mezcla producida a partir de esto de H₂ y C tiene una capacidad calorífica específica promedio entre 100 °C y 1200 °C de 5,02 J/g/K. Esta relación de las capacidades caloríficas determina el grado de acción que puede conseguirse como máximo de la integración de calor.

El objetivo de la presente invención era según esto facilitar una vía para la preparación paralela de hidrógeno, monóxido de carbono y/o un producto sólido que contiene carbono con baja huella de CO₂ en condiciones

económicamente atractivas para la industria química.

Además, el objetivo era encontrar condiciones de procedimiento adecuadas que permitieran una realización económica y técnicamente atractiva de la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua a altas temperaturas.

5 Otro objetivo era mostrar un procedimiento para la preparación de gas de síntesis, que pudiera producir no sólo una relación de hidrógeno con respecto a monóxido de carbono fija, sino en el que pudiera ajustarse la relación de hidrógeno con respecto a monóxido de carbono de manera controlada según las necesidades.

10 Otro objetivo era mostrar un procedimiento para la descomposición térmica de hidrocarburos para dar carbono e hidrógeno y la conversión del hidrógeno con dióxido de carbono en gas de síntesis, que presentara una integración de calor lo más completa posible, es decir un grado de acción más alto que la reacción individual de la descomposición térmica de hidrocarburos para dar carbono e hidrógeno.

De manera favorable aparece el acoplamiento de la RWGS a un procedimiento de alta temperatura cuyo exceso de calor se usa como fuerza motriz para la RWGS. Mediante la integración de calor pretendida puede crearse un escenario en el que se usa el flujo de calor del procedimiento de alta temperatura para conducir la RWGS en alto nivel de temperatura.

15 El objetivo se solucionó mediante un procedimiento que está caracterizado porque se descomponen térmicamente uno o varios hidrocarburos y se retira al menos una parte de la mezcla de gas que contiene hidrógeno producida de la zona de reacción del reactor de descomposición a una temperatura de 800 a 1400 °C y se alimenta a la zona de reacción de un reactor de reacción inversa de desplazamiento de gas de agua con un valor teórico de 800 a 2000 °C y se hace reaccionar con dióxido de carbono en una reacción inversa de desplazamiento de gas de agua para dar una mezcla de gas que contiene monóxido de carbono e hidrógeno (gas de síntesis).

20 La mezcla de gas que contiene hidrógeno contiene ventajosamente más del 50 % en volumen de hidrógeno, preferentemente más del 60 % en volumen de hidrógeno, de manera especialmente preferente más del 70 % en volumen, de manera muy especialmente preferente más del 80 % en volumen (corresponde aprox. al 67 % de la conversión de metano), más preferentemente más del 90 % en volumen, (corresponde aprox. al 80 % de la conversión de metano), en particular más del 95 % en volumen (corresponde aprox. al 90 % de la conversión de metano). De manera correspondiente contiene la mezcla de gas que contiene hidrógeno como máximo el 20 % en volumen de metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono y nitrógeno así como otros gases conocidos por el experto en este contexto, preferentemente como máximo el 10 % en volumen, de manera especialmente preferente como máximo el 5 % en volumen.

30 Ventajosamente contienen la mezcla de gas que contiene hidrógeno del 50 % al 100 % en volumen de hidrógeno, preferentemente del 85 % al 100 % en volumen, en particular del 95 % al 100 % en volumen. La proporción de metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono y nitrógeno asciende ventajosamente a del 50 % al 0 % en volumen, preferentemente del 15 % al 0 % en volumen, en particular del 5 % al 0 % en volumen. Ventajosamente asciende la proporción de dióxido de carbono a menos del 1 % en volumen, preferentemente a menos del 0,1 % en volumen. Ventajosamente asciende la proporción de monóxido de carbono a menos del 5 % en volumen, preferentemente a menos del 1 % en volumen. Ventajosamente asciende la proporción de metano a menos del 30 % en volumen, preferentemente a menos del 5 % en volumen. Ventajosamente asciende la proporción de nitrógeno a menos del 20 % en volumen, preferentemente a menos del 6 % en volumen.

40 La mezcla de gas que contiene monóxido de carbono e hidrógeno contiene ventajosamente (i) del 20-70 % en mol de hidrógeno, preferentemente del 30 % al 60 % en mol, en particular del 35 % al 55 % en mol, en particular del 35 % al 45 % en mol; (ii) ventajosamente del 5 % al 60 % en mol de monóxido de carbono, preferentemente del 7,5 % al 35 % en mol, en particular del 15 % al 30 % en mol; (iii) ventajosamente del 0 % al 25 % en mol de dióxido de carbono, preferentemente del 5 % al 20 % en mol, en particular del 8 % al 20 % en mol; (iv) ventajosamente del 15 % al 35 % en mol de agua, preferentemente del 20 % al 30 % en mol; (v) ventajosamente del 0 % al 15 % en mol de metano, preferentemente del 0 % al 10 % en mol, en particular del 0 % al 5 % en mol.

Los hidrocarburos se alimentan ventajosamente en forma de un gas que contiene hidrocarburos al reactor de descomposición. Ventajosamente se usa metano, etano, propano y/o butano. Preferentemente se usa como gas que contiene hidrocarburos gas natural, encontrándose en el gas natural la proporción de metano normalmente entre el 75 % y el 99 % de la fracción molar dependiendo del yacimiento de gas natural.

50 Ventajosamente se alimentan los hidrocarburos con una temperatura de 0 a 100 °C, preferentemente de 10 a 50 °C al reactor de descomposición. Ventajosamente se alimentan los hidrocarburos con una presión de 100 a 5000 kPa, preferentemente de 200 a 4000 kPa, en particular de 500 a 3000 kPa al reactor de descomposición. Ventajosamente se alimentan los hidrocarburos con un caudal de 100 a 200000 Nm³/h, preferentemente de 1000 a 100000 Nm³/h, en particular de 7000 a 70000 Nm³/h, al reactor de descomposición.

55 La reacción de descomposición térmica (pirólisis) se realiza ventajosamente a temperaturas en la zona de reacción de en promedio más de 500 °C, preferentemente en promedio más de 800 °C, de manera especialmente preferente más de 1000 °C, de manera muy especialmente preferente más de 1100 °C, en particular más de 1200 °C. Por

ejemplo se encuentra la temperatura de la reacción de descomposición en un intervalo de 800 a 2500 °C, preferentemente en un intervalo de 1000 a 1800 °C, más preferentemente en un intervalo de 1100 a 1600 °C, en particular en un intervalo de 1200 a 1400 °C.

5 La energía térmica necesaria para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención puede facilitarse por ejemplo por medio de fuentes de energía oxidativas, por ejemplo la combustión de gas natural, solares, por ejemplo centrales solares de alta temperatura, y/o eléctricas (International Journal of Hydrogen Energy 35(2010)1160-1190). La entrada de energía puede realizarse con ayuda de todos los procedimientos conocidos por el experto. Para facilitar energía térmica para el tratamiento de los flujos del procedimiento por medio de corriente eléctrica, pueden seguirse distintas vías. Por ejemplo pueden mencionarse en este caso procedimientos inductivos o resistivos, 10 procedimiento de plasma, un calentamiento mediante elementos de calentamiento/superficies de contacto eléctricamente conductores o mediante microondas.

La reacción de descomposición térmica se realiza ventajosamente con una presión de presión atmosférica a 7000 kPa, preferentemente de 200 a 60 kPa, de manera especialmente preferente de 300 a 5000 kPa, de manera muy especialmente preferente de 500 a 4000 kPa, en particular de 700 a 3000 kPa.

15 Termodinámicamente es favorable la reacción con baja presión: con presión normal asciende la temperatura del equilibrio para una conversión del 99 % a 875 °C, con 1000 kPa se encuentra el correspondiente valor a más de 1900 °C.

Desde el punto de vista cinético y técnico del procedimiento son ventajosas presiones más altas. La presión creciente acelera la reacción de descarbonización. Además es compatible una alta presión en la etapa de pirólisis 20 tanto con etapas colocadas previamente como también con etapas conectadas posteriormente: la presión en conducciones de gas natural asciende habitualmente a 5000 kPa. Las aplicaciones para el hidrógeno generado o para el gas de síntesis son procesos de alta presión, por ejemplo la síntesis de amoníaco (>10000 kPa), la síntesis de metanol (>5000 kPa) o el almacenamiento a presión de hidrógeno (aprox. 70000 kPa).

El tiempo de permanencia en la zona de reacción durante la reacción de descomposición térmica de acuerdo con la invención asciende ventajosamente a de 0,5 a 25 minutos, preferentemente a de 1 a 60 segundos, en particular a de 1 a 30 segundos.

La reacción de descomposición de acuerdo con la invención se realiza ventajosamente de manera continua o cuasi-continua.

La descomposición térmica de hidrocarburos se realiza ventajosamente en un reactor de lecho fluidizado.

30 El espacio de reacción de la reacción de descomposición térmica presenta ventajosamente una sección transversal cilíndrica y su volumen completo es accesible tanto para los flujos de reacción sólidos y gaseosos como también para posibles portadores de calor gaseosos. El término espacio de reacción comprende además de la zona de reacción las zonas en el reactor que se usan para el calentamiento y enfriamiento, además eventualmente también otros elementos tales como conducciones, extinción etc. Ventajosamente se realiza la reacción de descomposición 35 térmica en presencia de un portador, por ejemplo de un portador mineral (por ejemplo corindón (Al₂O₃), vidrio de cuarzo (SiO₂), mullita (Al₂O₃.SiO₂), cordierita ((Mg,Fe²⁺)₂(Al₂Si) [Al₂Si₄O₁₈]), esteatita (SiO₂.MgO.Al₂O₃)) o de un granulado que contiene carbono. Preferentemente se conduce el portador, preferentemente el granulado que contiene carbono, como lecho de migración por el espacio de reacción, conduciéndose los hidrocarburos que van a descomponerse de manera conveniente en contracorriente con el portador, preferentemente un granulado que 40 contiene carbono. El espacio de reacción está realizado para ello de manera útil como conducto perpendicular, de modo que el movimiento del lecho de migración se efectúe sólo bajo la acción de la fuerza de gravedad. El lecho de migración puede fluir ventajosamente de manera homogénea e uniforme.

Por un granulado que contiene carbono ha de entenderse en la presente invención un material que está constituido ventajosamente por granos sólidos, que presentan al menos un 50 % en peso, preferentemente al menos un 80 % 45 en peso, en particular al menos un 90 % en peso de carbono. El granulado que contiene carbono tiene ventajosamente un tamaño de grano, es decir un diámetro de equivalencia, que puede determinarse mediante tamizado con un determinado tamaño de malla, de 0,5 a 100 mm, preferentemente de 1 a 80 mm. El granulado que contiene carbono es ventajosamente en forma de esfera. En el procedimiento de acuerdo con la invención puede usarse una pluralidad de distintos granulados que contienen carbono. Un granulado de este tipo puede estar 50 constituido por ejemplo por carbón, coque, finos de coque y/o mezclas de esto. El fino de coque presenta por regla general un tamaño de grano inferior a 20 mm. Además puede contener el granulado que contiene carbono del 0 % al 15 % en peso, con respecto a la masa total del granulado, preferentemente del 0 % al 5 % en peso, de metal, óxido de metal y/o material cerámico. Con especial preferencia se usan granulados que comprenden finos de coque y/o coque de baja calidad, es decir no adecuado directamente para el proceso de fundición, coque de coquería a base 55 de lignito o hulla y/o coque obtenido de biomasa.

Los flujos de capacidad calorífica de los medios que intercambian entre sí calor se encuentran ventajosamente juntos de la manera más próxima posible. Ventajosamente es el flujo másico del portador alimentado, preferentemente del granulado que contiene carbono, de 1 a 3 veces, preferentemente de 1,7 a 2,5 veces el flujo

másico del hidrocarburo alimentado (sin considerar los gases inertes).

En el caso de que la mezcla de gas que contiene hidrógeno se retire completamente de la zona de reacción de la pirólisis, véase (figura 1), pueden ahorrarse ventajosamente las zonas de transferencia de calor superiores en el reactor de pirólisis, la reconducción de sólido y eventualmente la entrada de sólido. Debido a ello se simplifican considerablemente la configuración mecánica y el funcionamiento del reactor de pirólisis. La retirada completa del hidrógeno de la zona de reacción de la pirólisis es en particular ventajosa cuando debe prepararse gas de síntesis como único producto fluido. Ventajosamente se dispone en este caso en el reactor de pirólisis un portador, por ejemplo un portador mineral o un granulado que contiene carbono como relleno inicial. La sección superior del reactor de pirólisis se calienta ventajosamente hasta la temperatura de pirólisis necesaria. Ventajosamente se introduce desde abajo metano a temperatura ambiente en el reactor de pirólisis, preferentemente a temperaturas inferiores a 600 °C, en particular inferiores a 400 °C, más preferentemente inferiores a 250 °C, más preferentemente inferiores a 100 °C, en particular en el intervalo de 0 a 50 °C. En el extremo inferior del reactor se descarga un flujo de sólidos, que corresponde en el funcionamiento estacionario a la cantidad producida del producto que contiene carbono. Mediante este modo de conducción se renueva de manera continua el sólido en el reactor de pirólisis. Mediante la conducción a contracorriente del flujo de gas y del flujo de sólido en la sección inferior del reactor de pirólisis se realiza una integración de calor. La relación de flujo másico de la entrada gaseosa y del flujo de producto sólido se encuentra ventajosamente entre 0,65 y 3, preferentemente entre 1,0 y 2,0, de manera especialmente preferente entre 1,2 y 1,5. El empaquetamiento de sólidos en el reactor de pirólisis forma ventajosamente en condiciones de funcionamiento un lecho fluidizado. En el área de la zona de transferencia de calor se forma ventajosamente un lecho de migración, que fluye hacia abajo de manera estratificada con baja dispersión axial. En el área de la zona de reacción puede formarse ventajosamente un lecho de migración o un lecho fluidizado. El lecho fluidizado en la zona de reacción tiene propiedades de transporte de calor favorables para la entrada de calor y para el ajuste de un campo de temperatura uniforme.

En el caso de que la mezcla de gas que contiene hidrógeno se retire completamente de la zona de reacción de la pirólisis, se retira ésta ventajosamente en el extremo superior del reactor de pirólisis en caliente. La temperatura del flujo retirado se encuentra en un intervalo de 800 a 1400 °C, preferentemente en un intervalo de 1000 a 1400 °C, más preferentemente en un intervalo de 1100 a 1400 °C, en particular en un intervalo de 1200 a 1400 °C. En el caso de que se retire sólo una parte de la mezcla de gas que contiene hidrógeno producida durante la reacción de descomposición térmica, se conduce ventajosamente el portador, preferentemente el granulado que contiene carbono como lecho de migración por el espacio de reacción. Una variante especialmente preferente del procedimiento de acuerdo con la invención prevé que el portador, preferentemente el granulado se introduzca con temperatura ambiente, preferentemente a temperaturas inferiores a 600 °C, en particular inferiores a 400 °C, más preferentemente inferiores a 250 °C, más preferentemente inferiores a 100 °C, en particular en el intervalo de 0 a 50 °C, en el espacio de reacción, se caliente allí en primer lugar hasta una temperatura máxima y se enfríe a continuación de nuevo, encontrándose la temperatura máxima en una zona de alta temperatura, la zona de reacción, en la que imperan temperaturas de en promedio más de 800 °C, preferentemente más de 1000 °C, más preferentemente más de 1100 °C, en particular más de 1200 °C. Por ejemplo se encuentra la temperatura de la reacción de descomposición en un intervalo de 800 a 2500 °C, preferentemente en un intervalo de 1000 a 1800 °C, más preferentemente en un intervalo de 1100 a 1600 °C, en particular en un intervalo de 1200 a 1400 °C. Por el término zona de reacción se entiende en la presente invención aquella zona en el reactor en la que la endotermia, es decir la demanda de calor de la reacción, sobrepasa ventajosamente 10 kW/m³, preferentemente 100 kW/m³, en particular 500 kW/m³. Esto corresponde aproximadamente a la zona en el reactor, que presenta una temperatura superior a 500 °C.

El enfriamiento puede realizarse hasta cerca de la temperatura ambiente, de modo que no es necesario un enfriamiento o bien extinción del portador retirado del espacio de reacción, preferentemente del granulado que contiene carbono. Para la formación y el mantenimiento del perfil de temperatura descrito se propone introducir al menos el portador, preferentemente el gas que contiene hidrocarburos con temperatura ambiente en el espacio de reacción y conducirlo en contracorriente por el lecho de migración. En su paso por el espacio de reacción intercambia calor el portador, preferentemente el gas que contiene hidrocarburos en contacto directo con el lecho de migración, calentándose el gas que contiene hidrocarburos hasta por encima de 1000 °C, preferentemente hasta por encima de 1100 °C, en particular hasta por encima de 1200 °C y al mismo tiempo se enfría el lecho de migración. La mezcla de gas que contiene hidrógeno caliente formada en la zona de alta temperatura se retira por un lado al menos parcialmente a temperaturas de 800 a 1400 °C, por otro lado se conduce posteriormente en contracorriente por el lecho de migración y se enfría en intercambio de calor directo con éste, de modo que puede retirarse hidrógeno con una temperatura próxima a la temperatura ambiente del espacio de reacción.

La energía térmica necesaria para la generación de hidrógeno se genera en particular en la zona de alta temperatura y/o se introduce en la zona de alta temperatura. Sin embargo no debe excluirse la generación y/o la introducción de energía térmica en otros sitios del espacio de reacción.

En la zona de reacción se ajusta ventajosamente un nivel de temperatura suficientemente alto para alcanzar una conversión de la descomposición térmica de los hidrocarburos superior al 80 %, preferentemente superior al 90 %, en particular una conversión completa. Además puede controlarse la conversión de la descomposición térmica a través del tiempo de permanencia. Por ejemplo, un tiempo de permanencia de gas de 2 segundos a 1200 °C y

- 5 presión ambiente proporciona una conversión de metano relativa de aprox. el 67 %, un tiempo de permanencia de 3 segundos proporciona una conversión de metano de aprox. el 80 % y un tiempo de permanencia de 4,5 segundos proporciona una conversión de metano de aprox. el 90 %. El tiempo de permanencia está definido como la relación del volumen de espacio vacío de la zona de reacción con respecto al flujo volumétrico del flujo de gas en la entrada de la zona de reacción.
- El carbono formado mediante la reacción de descomposición de acuerdo con la invención se adiciona ventajosamente en al menos un 90 % en peso con respecto a la masa total del carbono formado, preferentemente en al menos el 95 % en peso, al portador, ventajosamente al granulado que contiene carbono.
- 10 Por un producto que contiene carbono ha de entenderse en la presente invención un producto que está constituido ventajosamente en al menos el 90 % en peso, preferentemente en al menos el 95 % en peso, de manera especialmente preferente en al menos el 98 % en peso, en particular en al menos el 99 % en peso, por carbono. El producto que contiene carbono presenta ventajosamente menos del 5 % en peso, preferentemente menos del 1 % en peso, de manera especialmente preferente menos del 0,1 % en peso, con respecto a la masa total del producto que contiene carbono, de ceniza. El producto que contiene carbono presenta ventajosamente menos del 5 % en peso, preferentemente menos del 1 % en peso, de manera especialmente preferente menos del 0,1 % en peso, con respecto a la masa total del producto que contiene carbono, de álcalis, en particular óxidos e hidróxidos de los metales alcalinos y alcalinotérreos, compuestos que contienen azufre y/o fósforo. Estos productos que contienen carbono pueden usarse por ejemplo en el sector del acero como carbón pulverizado, como aditivo de carbón de coque o como coque de alto horno.
- 15 Ventajosamente se deposita mediante el procedimiento de acuerdo con la invención al menos el 5 % en peso, con respecto a la masa total originaria del granulado, de carbono sobre el granulado que contiene carbono usado, preferentemente al menos el 10 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 20 % en peso, en particular al menos el 30 % en peso. La masa del granulado que contiene carbono usado puede aumentarse ventajosamente mediante el procedimiento de acuerdo con la invención en del 10 % en peso al 80 % en peso, con respecto a la masa total originaria del granulado, preferentemente en del 20 % en peso al 50 % en peso, de manera especialmente preferente en del 25 % al 40 % en peso.
- 20 La emisión de CO₂ se encuentra en el procedimiento de acuerdo con la invención para 100 kg de hidrógeno ventajosamente en menos del 10 kg de CO₂/kgH₂, preferentemente en menos de 8 kg de CO₂/kgH₂, en particular en menos de 6 kg de CO₂/kgH₂.
- 25 La reacción de descomposición térmica puede realizarse por ejemplo tal como se describe en la solicitud de patente internacional WO 2013/004398 (P11C078 PCT/EP2012/002877) o por medio de la bibliografía allí citada.
- Mediante la conducción a contracorriente del flujo de gas y del flujo de sólidos se consigue un modo de conducción con integración de calor.
- 30 La reconducción de calor de la reacción de descomposición térmica es ventajosa de manera que la temperatura promedio de los flujos de producto extraídos de la mezcla de gas que contiene hidrógeno retirada de la zona de reacción, es decir hidrógeno y producto que contiene carbono, se encuentra como máximo de 50 a 100 K, preferentemente como máximo de 25 a 50 K, en particular como máximo de 5 a 20 K por encima de la temperatura de entrada promedio del flujo de partida, o bien del granulado que contiene carbono.
- 35 Este grado de integración de calor se consigue de acuerdo con la invención debido a que se retira un flujo parcial del flujo de gas rico en hidrógeno con temperaturas de 800 a 1400 °C directamente de la zona de reacción.
- 40 El grado de acción de la integración de calor ($\eta = (\text{temperatura de la zona de reacción} - \text{temperatura de salida de gas del flujo principal}) / (\text{temperatura de la zona de reacción} - \text{temperatura de entrada de sólidos})$) se encuentra ventajosamente en más del 50 %, preferentemente en más del 75 %, más preferentemente en más del 90 %, en particular en más del 95 %.
- 45 Ventajosamente se retira al menos una parte de la mezcla de gas que contiene hidrógeno generada, preferentemente del 10 % al 40 % (con respecto a la relación de salida lateral/flujo principal de hidrógeno), de manera especialmente preferente del 15 % al 35 %, de manera muy especialmente preferente del 18 % al 30 %, en particular del 20 % al 25 % de la zona de reacción.
- Como alternativa se retira todo el hidrógeno caliente generado en el procedimiento de descomposición térmica.
- 50 La retirada de gas puede realizarse mediante todos los procedimientos conocidos por el experto (dispositivos para la retirada de gas por encima de un lecho fluidizado se describen por ejemplo en un capítulo de Ullmann "Fluidized-Bed Reactors"). La retirada puede realizarse por ejemplo a través de un conducto de conexión estable frente a la temperatura entre el reactor de pirólisis y de RWGS (Nieken: Abluftreinigung in Reaktoren mit periodischer Strömungsumkehr. Serie VDI 3 n.º 328. VDI-Verlag 1993). La figura 2 muestra a modo de ejemplo el diagrama de flujo de una regulación del flujo para la retirada lateral. Los instrumentos reguladores están instalados ventajosamente en los conductos de entrada y salida fríos del reactor de pirólisis y de RWGS.
- 55

La temperatura de la mezcla de gas que contiene hidrógeno retirada asciende a de 800 a 1400 °C, preferentemente de 1000 a 1400 °C, más preferentemente de 1100 a 1400 °C, más especialmente de 1200 a 1400 °C. Mediante la adición regulada de un gas que contiene oxígeno para la retirada lateral, por ejemplo de aire, preferentemente sin embargo de oxígeno de pureza técnica (ventajosamente más del 95 % en volumen de oxígeno, preferentemente más del 99 % de oxígeno, de manera especialmente preferente más del 99,5 % de oxígeno), puede ajustarse la temperatura de la retirada lateral (mezcla de gas que contiene hidrógeno) al valor teórico deseado de 800 a 2000 °C, preferentemente de 1000 a 1800 °C, de manera especialmente preferente de 1100 a 1600 °C, en particular de 1200 a 1400 °C, es decir la temperatura deseada en el reactor de RWGS sirve como parámetro de conducción para la dosificación de oxígeno. Esta mezcla de gas que contiene hidrógeno retirada se introduce en la zona de reacción de la etapa de RWGS y sirve por consiguiente al mismo tiempo como producto de partida y como portador de calor para el suministro de la reacción de RWGS. Por ejemplo se usa una relación atómica, o bien hidrógeno con respecto a oxígeno de 10:1 a 100:1, preferentemente de 20:1 a 80:1, de manera especialmente preferente de 25:1 a 60:1, en particular de 30:1 a 50:1; esto corresponde en comparación con el funcionamiento sin adición de oxígeno a un aumento de la temperatura adiabática en la salida de la zona de reacción de la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua preferentemente de 15 K a 350 K, preferentemente de 20 K a 200 K, de manera especialmente preferente de 25 K a 170 K, de manera muy especialmente preferente de 30 K a 60 K (los datos corresponden a los intervalos de la relación de H₂:O₂ en las siguientes condiciones límite: composición de alimentación molar: H₂:CO₂:CH₄=2:1:0,2, temperatura de alimentación: 900 °C, presión: 1000 kPa).

La adición de oxígeno es en particular ventajosa, en el caso de que la mezcla de gas que contiene hidrógeno contenga también metano de más del 5 % en volumen. Metano se oxida parcialmente mediante la adición de O₂ a una temperatura de >800 °C en gran parte, de acuerdo con la conversión de equilibrio ventajosamente entre el 45 y el 99,8 %, preferentemente entre el 55 y el 70 %, para dar CO + H₂.

Ventajosamente se selecciona una relación molar de metano (residual) con respecto a oxígeno en la mezcla de gas que contiene hidrógeno de la retirada lateral de 0 a 10, preferentemente de 0,1 a 5, de manera especialmente preferente de 0,3 a 3, en particular de 0,5 a 2.

En una realización ventajosa se usa para este RWGS un reactor, que contiene

- (1) un espacio libre de gases en la parte superior, en el que se introducen dióxido de carbono, la mezcla de gas que contiene hidrógeno (inclusive metano residual) y oxígeno juntos o separados, se mezclan y se hacen reaccionar previamente
- (2) un lecho de catalizador por debajo de esto, donde llegan a equilibrio RWGS y reacciones de reformado.

Como alternativa puede añadirse a la pirólisis el flujo de oxígeno directamente en la mezcla de gas que contiene hidrógeno en el conducto de retirada lateral y se quema una parte del hidrógeno.

En formas de realización especiales de la invención puede realizarse una purificación de la mezcla de gas que contiene hidrógeno. Esta purificación es en particular útil cuando la mezcla de gas que contiene hidrógeno contiene grandes cantidades de polvos o aerosoles que contienen carbono, que pueden volverse problemáticos en las siguientes etapas de procedimiento. Una purificación de tales polvos o aerosoles puede realizarse mediante medidas adecuadas. Tales medidas pueden ser entre otras: uso de un ciclón para la deposición de sólidos, uso de filtros electrostáticos para la deposición de sólidos, uso de cuerpos sólidos macroporosos para la deposición de sólidos, uso de medios de filtro para la deposición de sólidos y otros procedimientos conocidos por el experto. Los procedimientos de purificación descritos pueden realizarse en un amplio espectro de temperatura, ventajosamente en el intervalo de 0 °C a 1400 °C, preferentemente de 500 °C a 1400 °C, de manera especialmente preferente de 800 °C a 1400 °C.

La retirada lateral se alimenta ventajosamente de manera directa a la cámara de reacción de una reacción inversa de desplazamiento de gas de agua.

El gas que contiene hidrógeno retirado de la reacción de descomposición térmica se hace reaccionar en una reacción inversa de desplazamiento de gas de agua ventajosamente con dióxido de carbono para dar gas de síntesis. El metano que no ha reaccionado contenido en el gas que contiene hidrógeno se somete a reformado ventajosamente de manera simultánea a la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua con dióxido de carbono y el agua liberada durante la reacción de RWGS. Ventajosamente, el catalizador de la reacción de RWGS cataliza de manera uniforme el reformado de metano. Mediante el reformado de metano se eleva ventajosamente el rendimiento de monóxido de carbono y se compensa al menos parcialmente el consumo de hidrógeno para la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua. Al mismo tiempo se reduce la concentración residual de metano en el gas de síntesis.

Ventajosamente se facilita el hidrógeno necesario para la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua en más del 80 % (en relación con la demanda de hidrógeno total), preferentemente en más del 90 %, mediante la retirada lateral, la mezcla de gas que contiene hidrógeno, de la zona de reacción de la reacción de descomposición térmica, en particular se facilita el hidrógeno necesario exclusivamente mediante la retirada lateral, la mezcla de gas que contiene hidrógeno, de la zona de reacción de la reacción de descomposición térmica.

La relación de flujo volumétrico entre el dióxido de carbono y la mezcla de gas que contiene hidrógeno varía ventajosamente entre 0,1 y 5, preferentemente entre 0,2 y 4, de manera especialmente preferente entre 0,25 y 3, en particular entre 0,3 y 2.

5 En caso de que se desee una relación molar en el gas de síntesis de hidrógeno con respecto a monóxido de carbono de 2:1, se ajusta ventajosamente la relación molar de dióxido de carbono con respecto a hidrógeno en la mezcla de gas que contiene hidrógeno de aprox. 1:2 a 1:2,5; en caso de que se desee una relación molar en el gas de síntesis de hidrógeno con respecto a monóxido de carbono de 1:1, entonces se ajusta la relación molar de dióxido de carbono con respecto a hidrógeno en la mezcla de gas que contiene hidrógeno de ventajosamente aprox. 1:1 a 1:1,5. Esta relación es estable por un amplio intervalo de conversión de la reacción de descomposición
10 térmica. El experto puede realizare el ajuste de la relación deseada de hidrógeno con respecto a monóxido de carbono según todos los procedimientos conocidos (véanse las figuras 3 y 4).

La figura 3 se basa en una etapa de RWGS con reconducción de calor integrada con las siguientes suposiciones: (i) temperatura de retirada de la pirólisis 1200 °C, (ii) presión: 100 kPa abs., (iii) etapa de equilibrio adiabático para la reacción de RWGS, (iv) intercambio de calor entre el gas de síntesis y el CO₂ fresco en un intercambiador de calor a
15 contracorriente ideal (modelo de equilibrio). La figura 3, gráfica superior, muestra la dependencia de la relación de H₂:CO en el gas de síntesis de la relación de flujo volumétrico de CO₂:H₂. La figura 3, gráfica inferior, muestra la dependencia de la conversión de CO₂, la temperatura de salida del gas de síntesis de la zona de reacción y la temperatura de salida tras el intercambio de calor en la etapa de RWGS. La figura 4 ilustra la composición de la mezcla de gas que contiene monóxido de carbono e hidrógeno, es decir el flujo de producto de RWGS, dependiendo
20 de la relación de flujo volumétrico de CO₂:H₂, temperatura y presión.

Una adaptación de la relación de hidrógeno con respecto a monóxido de carbono en el gas de síntesis (flujo de producto de la etapa de RWGS) puede realizarse también mediante adición de mezcla de gas que contiene hidrógeno al flujo de producto de la etapa de RWGS, por ejemplo una adición del 10 % de mezcla de gas que contiene hidrógeno en relación con el flujo de producto de la etapa de RWGS, es decir la mezcla de gas que
25 contiene monóxido de carbono e hidrógeno, preferentemente del 20 %, en particular del 50 %, o bien mediante descarga de una parte del hidrógeno, por ejemplo el 10 % con respecto al contenido en hidrógeno en el gas de síntesis (flujo de producto de la etapa de RWGS), preferentemente el 20 %, en particular el 50 %, del flujo de producto de RWGS.

La reacción inversa de desplazamiento de gas de agua y el reformado de metano combinados se realizan ventajosamente a temperaturas de 500 °C a 1500 °C, preferentemente de 700 °C a 1200 °C, en particular de 800 a 1000 °C.
30

El calor de procedimiento necesario para la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua y el reformado se introduce ventajosamente en al menos el 20 % mediante el calor sensible de la mezcla de gas que contiene hidrógeno alimentada, preferentemente en al menos el 50 %, de manera especialmente preferente en al menos el 80
35 %, en particular se introduce el calor de procedimiento necesario para la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua y el reformado completamente mediante la mezcla de gas que contiene hidrógeno alimentada.

El reactor para la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua y el reformado de metano está equipado ventajosamente también con reconducción de calor integrada. Para ello se introduce el flujo de entrada que contiene CO₂ ventajosamente frío en el reactor e intercambia en contracorriente calor con el flujo de producto del RWGS.

40 El reactor para la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua y el reformado de metano es ventajosamente un reactor adiabático. El reactor puede contener dispositivos adicionales para la generación de calor y/o para la entrada de calor.

La reacción inversa de desplazamiento de gas de agua y el reformado de metano combinados se realiza ventajosamente con una presión de 100 a 5000 kPa. Ventajosamente corresponde la presión de la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua a la presión de la reacción de descomposición térmica, siendo una posible
45 diferencia de presión entre las dos reacciones ventajosamente inferior a 100 kPa, preferentemente inferior a 10 kPa.

El tiempo de permanencia en la zona de reacción en la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua y el reformado de metano combinados de acuerdo con la invención asciende ventajosamente a entre 0,1 y 30 segundos.

50 La reacción inversa de desplazamiento de gas de agua de acuerdo con la invención se realiza ventajosamente de manera continua o cuasi-continua.

Una configuración preferente del reactor de RWGS es un reactor con conmutación de corriente periódica y alimentación central de la mezcla de gas que contiene hidrógeno caliente (Kolios: Zur autothermen Führung der Styrolsynthese mit periodischem Wechsel der Strömungsrichtung. En VDI-Fortschrittsberichte, serie 3, vol. 501. Düsseldorf: VDI-Verlag 1997.).

55 La figura 5 muestra un diagrama esquemático del reactor RWGS. El reactor está realizado como reactor de lecho sólido adiabático con empaquetamiento estructurado. La zona central contiene el catalizador de RWGS.

- La mezcla de gas que contiene hidrógeno alimentada puede alimentarse en la zona catalíticamente activa o bien de manera central o bien de manera distribuida. Las zonas límite, que sirven como zonas de intercambio de calor para la integración de calor, contienen un empaquetamiento cerámico inerte. Mediante la incorporación con alta superficie específica, por ejemplo monolitos de panal con alta densidad celular (> 100 cpsi) o esferas con diámetro pequeño (< 5 mm) puede conseguirse una transferencia de calor eficaz para la integración de calor. Ventajosamente se conmuta en intervalos temporales periódicos entre 10 s y 30 min, preferentemente 30 s y 10 min, de manera especialmente preferente 60 s y 300 s, el lado de flujo inicial para la alimentación del flujo rico en CO_2 . La conmutación se realiza ventajosamente a través de un control con válvula o tapadera tal como se conoce esto por el experto a partir de instalaciones de la combustión posterior térmica regenerativa de flujos de aire de salida.
- 5 El dióxido de carbono presenta ventajosamente en la entrada en la zona de reacción de la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua una temperatura de 500 °C a 1200 °C , preferentemente de 700 °C a 1100 °C , de manera especialmente preferente entre 700 °C y 1000 °C .
- En otra configuración alternativa puede estar calentada la zona de reacción de la etapa de RWGS, por ejemplo según el modelo de un reformador (Reimert *et al.*: Gas Production, 2º procedimiento. En Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. vol. 16, pág. 423-482, Verlag Wiley-VCH, 2012.). En esta forma de configuración pueden desacoplarse térmicamente uno de otro los flujos de alimentación (dióxido de carbono y mezcla de gas que contiene hidrógeno) y el flujo de producto, el gas de síntesis. El gas de síntesis puede enfriarse bruscamente en la salida de la zona de reacción en una extinción para congelar el equilibrio de reacción conseguido a alta temperatura. La temperatura de entrada del dióxido de carbono en la zona de reacción se encuentra en esta configuración ventajosamente entre 50 y 500 °C , preferentemente entre 200 y 500 °C , en particular entre 300 y 500 °C .
- 15 La conversión de dióxido de carbono de la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua y el reformado de metano combinados de acuerdo con la invención asciende ventajosamente a más del 30% , en particular a más del 60% . Ventajosamente se encuentra la conversión de dióxido de carbono en el intervalo del 60% al 100% , en particular del 75% al 100% .
- 20 La reacción secundaria de la metanización asciende ventajosamente a menos del 10% , preferentemente a menos del 3% , con respecto al dióxido de carbono usado. En particular se somete a reformado el metano contenido en la mezcla de gas que contiene hidrógeno mediante el dióxido de carbono.
- 25 La reacción secundaria de la coquización del catalizador de RWGS asciende ventajosamente a menos del $0,001\%$ con respecto a toda la cantidad de dióxido de carbono convertida, preferentemente a menos del $0,0001\%$ con respecto a toda la cantidad de dióxido de carbono convertida.
- 30 El grado de acción de la integración de calor de los procedimientos acoplados de acuerdo con la invención de la reacción de descomposición térmica de hidrocarburos con la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua y el reformado de metano combinados se encuentra ventajosamente en más del 84% , preferentemente en más del 88% , de manera especialmente preferente en más del 90% , en particular en más del 92% . El grado de acción se define como la relación del calor de reacción absorbido en total por la descomposición térmica y el RWGS con respecto a la cantidad de calor total alimentada al procedimiento.
- 35 El material de catalizador para el catalizador de RWGS satisface ventajosamente una serie de requerimientos, para que resulte adecuado para la realización del procedimiento. En primer lugar debía tener un material de este tipo una alta estabilidad frente a la sinterización del metal activo, para no presentar con las altas temperaturas de trabajo ninguna pérdida de la actividad mediante envejecimiento prematuro. En segundo lugar debía ser suficiente la estabilidad hidrotérmica del material de catalizador para impedir un colapso estructural prematuro del material, ya que por mol de dióxido de carbono convertido se produce un mol de agua. En tercer lugar debía presentar el material una estabilidad frente al coque suficiente en comparación con precursores de coque tal como pequeñas olefinas, compuestos alifáticos y compuestos aromáticos, que pueden encontrarse en el hidrógeno caliente de la etapa de pirólisis. En cuarto lugar debía impedir proporcionalmente el material, en particular en la preparación de gas de síntesis rico en CO con una proporción de hidrógeno con respecto a monóxido de carbono inferior a 1,5, el desproporcionamiento de CO y la estructura de coque unida a ello, o bien debía convertir coque formado una vez mediante reacción con hidrógeno en el sentido de la metanización o mediante reacción con dióxido de carbono en el sentido de la reacción de Boudouard.
- 40 Los catalizadores de acuerdo con la invención incluyen por regla general metal activo adecuado y material de soporte adecuado. Los metales activos adecuados pueden ser entre otros: metales de platino tal como Rh, Pt, Ir, Pd o Ru. Se prefieren especialmente en caso de los metales de platino Pt o Ir. Los metales de hierro adecuados pueden ser entre otros Ni, Co y Fe. Se prefieren especialmente en este caso Ni o Co. Otro metal activo igualmente preferente es cobre. Son igualmente posibles combinaciones de los metales activos mencionados. A este respecto, tales combinaciones de metales activos pueden formar aleaciones o fases intermetálicas, determinados metales pueden encontrarse de manera metálica, otros de manera oxidica uno junto a otro, o determinadas proporciones de los componentes metálicos pueden encontrarse de manera metálica o de manera oxidica uno junto a otro. Los elementos adecuados para promover los metales activos, que se encuentran de manera oxidica o elemental, pueden ser entre otros metales alcalinos, metales alcalinotérreos, en particular Mg, Ca y Sr, lantanoides tales como
- 45
- 50
- 55

La y Ce, galio, estaño, cinc, vanadio, wolframio, niobio, tántalo, manganeso o azufre.

5 Los materiales de soporte adecuados para los componentes de metal activo mencionados son en particular aquellos materiales de soporte que permiten mediante una superficie suficientemente alta, una interacción suficientemente alta con los metales activos y los promotores, una alta dispersión y estabilidad frente al envejecimiento. Igualmente es deseable una alta conductividad térmica del material para permitir un buen acoplamiento térmico del gas que porta calor. Los materiales de soporte adecuados son entre otros materiales de soporte oxidicos, en particular también los denominados óxidos de metales mixtos, que están constituidos por varios componentes metálicos en matriz oxidica. Tales óxidos metálicos mixtos pueden encontrarse como óxidos de fase pura, o como mezclas de fases. Ejemplos de óxidos metálicos mixtos adecuados son entre otros espinelas tal como espinela de magnesio-aluminio, fluoritas tal como fluoritas de cerio-zirconio, hexaaluminatos o magnetoplumbitas, perovskitas, titanatos, ferritas, soluciones sólidas de los óxidos de zirconio con lantanoides, o aluminosilicatos complejos y otros óxidos metálicos mixtos conocidos por el experto. Otros materiales de soporte igualmente de acuerdo con la invención son entre otros carburos tal como WC, MoC, BC o SiC, nitruros o boruros.

15 A los catalizadores de acuerdo con la invención pertenecen igualmente clases de compuestos en los que se libera el metal activo de una forma de precursor adecuada en condiciones de formación o reacción. Tales compuestos pueden ser entre otros sus óxidos, óxidos mixtos o carbonatos.

20 La preparación de los catalizadores de acuerdo con la invención mencionados anteriormente puede realizarse según procedimientos conocidos por el experto mediante reacciones de precipitación, procedimientos de impregnación, reacciones de metales fundidos, sales u óxidos o de metales, sales u óxidos a altas temperaturas. Igualmente están incluidas etapas de tratamiento con atmósferas de gas oxidantes o reductoras a temperaturas elevadas y otras medidas conocidas por el experto para el aumento de la actividad y estabilidad.

25 Igualmente de acuerdo con la invención es el uso de varios catalizadores en un lecho sólido de catalizador. A este respecto, un modo de procedimiento de este tipo puede contribuir a ahorrar la proporción de metal noble caro sin embargo resistente a alta temperatura y coquización. Una aplicación de este tipo es posible como lecho estructurado con capas escalonadas de distintos catalizadores o como mezcla.

Otras posibilidades del uso del catalizador son variantes de funcionamiento alternativas tal como el uso en el lecho fluidizado o el uso como material de revestimiento/*washcoat* sobre monolitos cerámicos o bien metálicos o intercambiadores de calor.

30 La separación de gas del gas de síntesis del agua generada, dióxido de carbono y eventualmente metano puede realizarse según los procedimientos conocidos por el experto (Gas Production 3. en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH, Weinheim, 2012)

La emisión de CO₂ se encuentra en el procedimiento de gas de síntesis de acuerdo con la invención ventajosamente en valores negativos (reducción de CO₂), preferentemente en menos de -50 kg_{CO2}/100 kg_{gas de síntesis}, en particular en menos de -100 kg_{CO2}/100 kg_{gas de síntesis}.

35 Para una instalación con una capacidad de hidrógeno de 100 kt/a (que corresponde a una capacidad de gas de síntesis de 700 kt/a con H₂:CO=2:1) resulta un crédito mediante el ahorro de CO₂ de 14 millones de €/a. A este respecto se adopta un valor de certificado de 20 €/t CO₂.

40 Las ventajas del procedimiento novedoso se encuentran por un lado en la facilitación de hidrógeno o bien gas de síntesis con baja huella de CO₂. Por otro lado puede ajustarse con el procedimiento de acuerdo con la invención la relación de hidrógeno con respecto a monóxido de carbono de manera controlada según las necesidad y es además en un amplio intervalo independiente de la conversión de la reacción de descomposición térmica.

Mediante el procedimiento acoplado de acuerdo con la invención pueden conseguirse ahorros de costes de funcionamiento mediante la integración de calor mejorada. Además pueden ahorrarse costes de capital mediante la sencilla configuración de la etapa de RWGS.

45 Además, mediante el procedimiento acoplado de acuerdo con la invención puede conseguirse en la etapa de pirólisis una integración de calor completa. Las pérdidas de calor pudieron reducirse a la mitad por consiguiente en comparación con dos procesos separados. Mediante las altas temperaturas de reacción de la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua pudo impedirse la metanización y la coquización en esta reacción de manera eficaz.

50 La figura 6 muestra una variante del procedimiento acoplado de acuerdo con la invención de la descomposición térmica de hidrocarburos con la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua, en el que se obtienen hidrógeno, gas de síntesis y un producto que contiene carbono de manera paralela en un proceso continuo.

55 A través de la alimentación 1 se introduce un granulado que contiene carbono, en caso del cual se trata por ejemplo de finos de coque, con temperatura ambiente desde arriba en el espacio de reacción R, por el que se conduce éste a continuación con acción de la fuerza de gravedad en un lecho de migración W hacia abajo. Un gas 2 que contiene hidrocarburos, en caso del cual se trata preferentemente de gas natural, se conduce al mismo tiempo desde abajo hacia el espacio de reacción de pirólisis PR y se conduce en contracorriente por el lecho de migración W hacia

- 5 arriba. El gas 2, que presenta en su entrada en el espacio de reacción PR temperatura ambiente, se calienta en su paso hacia arriba en intercambio de calor directo con el lecho de migración W hasta la temperatura de descomposición de los hidrocarburos, que descomponen en estas condiciones en una reacción endotérmica en hidrógeno y carbono. El carbono formado según esto se adiciona ventajosamente en más del 95 % en peso a los granos que contienen carbono del lecho de migración W, de manera que se mejora su calidad. Junto con hidrocarburos que no han reaccionado o que han reaccionado sólo en parte fluye el hidrógeno caliente formado posteriormente hacia arriba, enfriándose éste en intercambio de calor directo con el lecho de migración W, de modo que puede retirarse a través del conducto 3 una mezcla de gas que contiene hidrógeno con una temperatura que se encuentra como máximo de 25 a 50 K por encima de la temperatura ambiente.
- 10 De la zona de reacción RZ del espacio de reacción de pirólisis PR se retira una parte de la mezcla de gas 4 que contiene hidrógeno caliente, que se alimenta directamente al reactor del desplazamiento de gas de agua inverso RWGS-R. El hidrógeno caliente 4 se hace reaccionar en el reactor del desplazamiento de gas de agua inverso RWGS-R con dióxido de carbono 5, que se alimenta desde abajo al reactor RWGS-R. El gas de síntesis 6 producido se retira desde arriba del reactor RWGS-R. El calor del flujo 6 de gas de síntesis se usa para calentar el flujo 5 de dióxido de carbono.
- 15 En el extremo inferior del espacio de reacción de pirólisis PR se retira granulado 7 con casi temperatura ambiente, que puede usarse debido a las adiciones de carbono por ejemplo como coque de alto horno o aditivo de coque de coquería. Las partes constituyentes del granulado 7 que no cumplen los requerimientos de calidad, ya que presentan un diámetro demasiado grande (> 80 mm) o demasiado pequeño (< 35 mm) o por ejemplo una resistencia demasiado baja (presentan resistencia en tambor I40 para coque de alto horno > 40 % de acuerdo con la norma ISO/FDIS18894:2003), se separan en el dispositivo de separación S mediante tamizado y/o clasificación y tras un triturado eventual se conducen de nuevo al espacio de reacción de pirólisis PR.
- 20

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación paralela de hidrógeno, monóxido de carbono y un producto que contiene carbono, **caracterizado porque** se descomponen térmicamente uno o varios hidrocarburos y se retira al menos una parte de la mezcla de gas que contiene hidrógeno producida de la zona de reacción del reactor de descomposición a una temperatura de 800 °C a 1400 °C y se alimenta a la zona de reacción de un reactor de reacción inversa de desplazamiento de gas de agua con un valor teórico de 800 °C a 2000 °C y se hace reaccionar con dióxido de carbono en la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua para dar una mezcla de gas que contiene monóxido de carbono e hidrógeno.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** del 10 % al 40 % de la mezcla de gas que contiene hidrógeno, con respecto a toda la mezcla de gas que contiene hidrógeno producida en la reacción, se retira de la zona de reacción de la descomposición térmica.
- 15 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el calor de procedimiento necesario para la reacción de hidrógeno y/o metano con dióxido de carbono para dar una mezcla de gas que contiene monóxido de carbono e hidrógeno se incorpora en al menos un 80 % mediante la mezcla de gas que contiene hidrógeno alimentada.
4. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el valor teórico de la mezcla de gas que contiene hidrógeno se ajusta mediante una adición regulada de un gas que contiene oxígeno a la mezcla de gas que contiene hidrógeno retirada antes de la reacción con dióxido de carbono.
- 20 5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado porque** la reacción de la mezcla de gas que contiene hidrógeno con dióxido de carbono tiene lugar en un reactor, que presenta por encima del lecho de catalizador un espacio libre de gases, en el que la mezcla de gas que contiene hidrógeno y el gas que contiene oxígeno se introducen juntos o separados y se mezclan y dado el caso se hacen reaccionar previamente.
- 25 6. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado porque** el gas que contiene oxígeno en el conducto de retirada lateral, que se encuentra entre el reactor de descomposición y el reactor de reacción inversa de desplazamiento de gas de agua, se proporciona a la mezcla de gas que contiene hidrógeno.
- 30 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 6, **caracterizado porque** se selecciona una relación de oxígeno con respecto a metano (residual) en la mezcla de gas que contiene hidrógeno de la retirada lateral de 0,1 a 5.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 6, **caracterizado porque** como gas que contiene oxígeno se usa oxígeno de pureza técnica.
- 35 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** con una relación molar pretendida en el gas de síntesis de hidrógeno con respecto a monóxido de carbono de 2:1, la relación molar de dióxido de carbono con respecto a hidrógeno en la mezcla de gas que contiene hidrógeno se ajusta de 1:2 a 1:2,5 y, con una relación molar pretendida en el gas de síntesis de hidrógeno con respecto a monóxido de carbono de 1:1 la relación molar de dióxido de carbono con respecto a hidrógeno en la mezcla de gas que contiene hidrógeno se ajusta de 1:1 a 1:1,5.

Figura 1

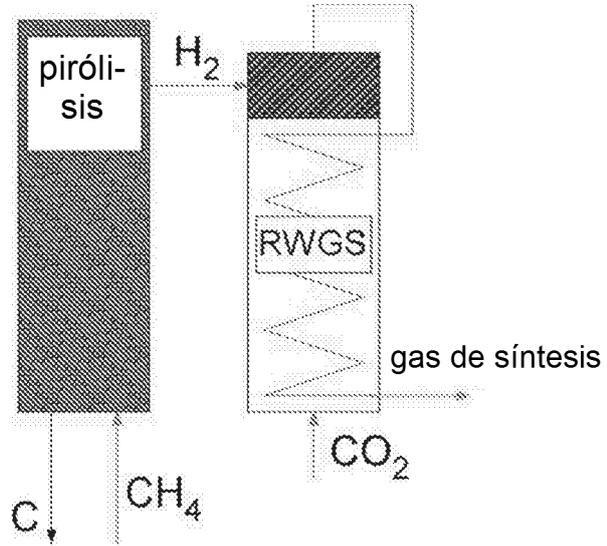


Figura 2

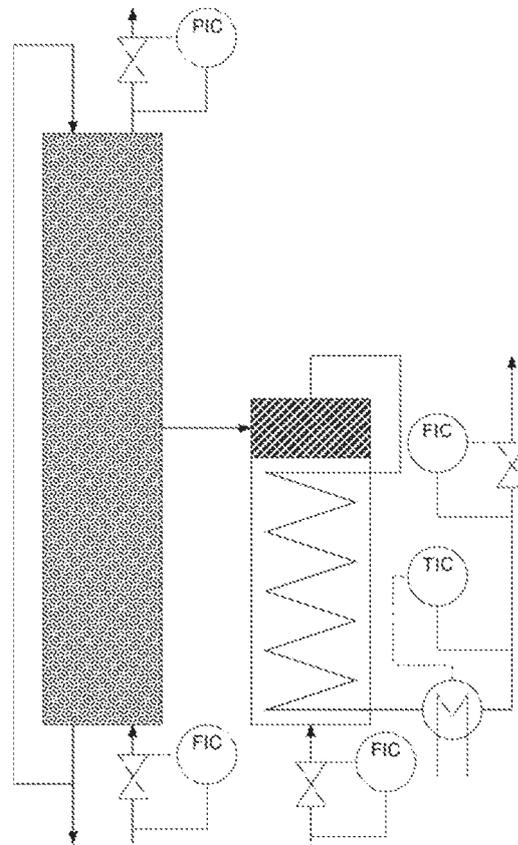


Figura 3

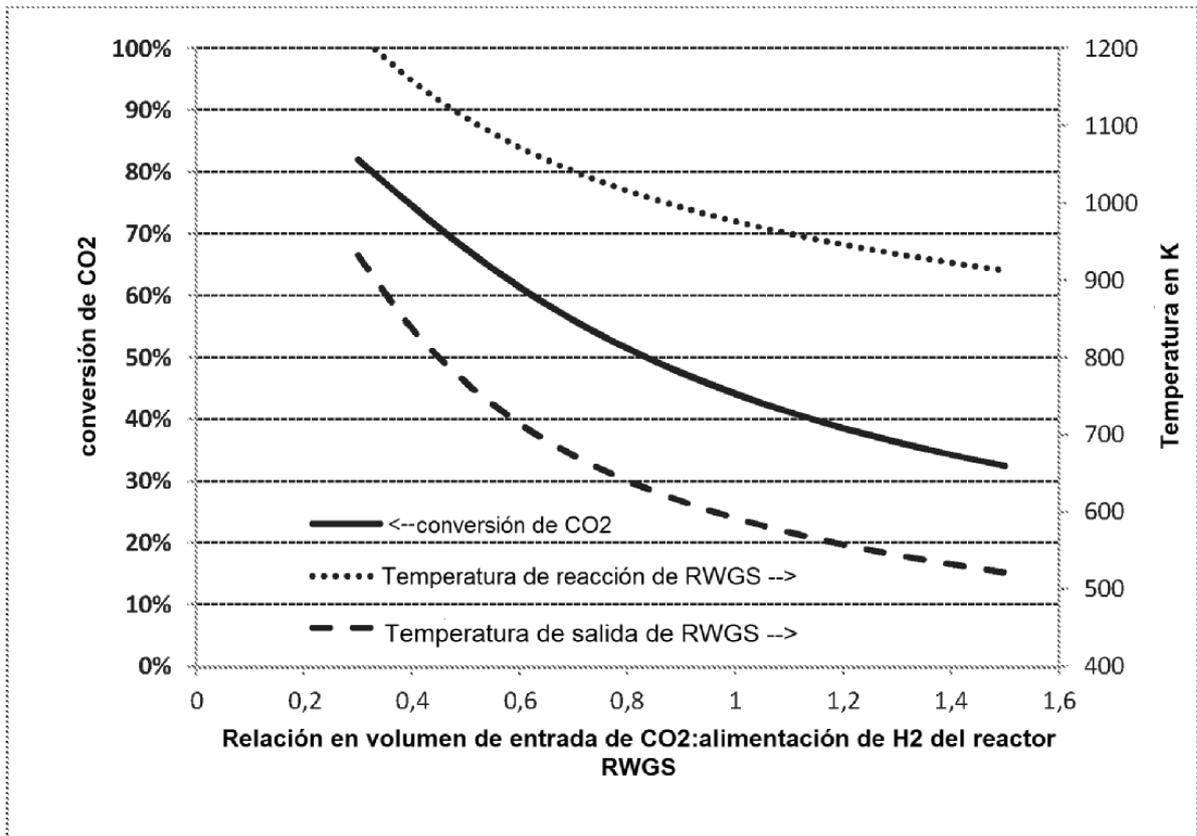
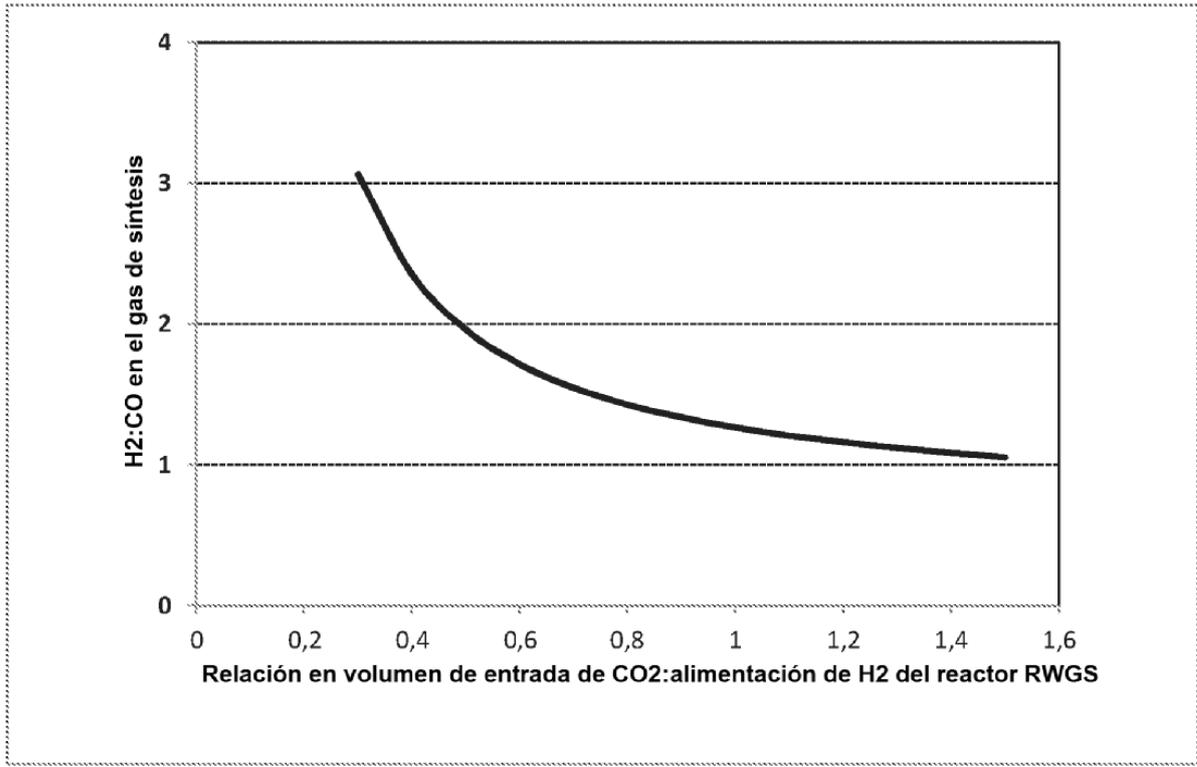
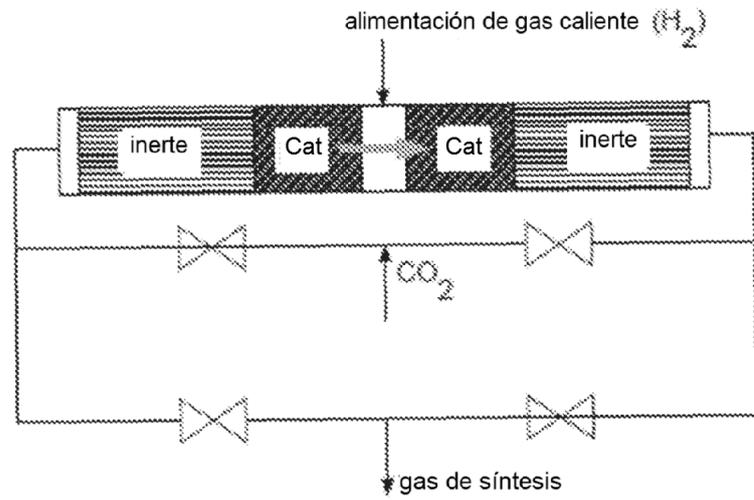


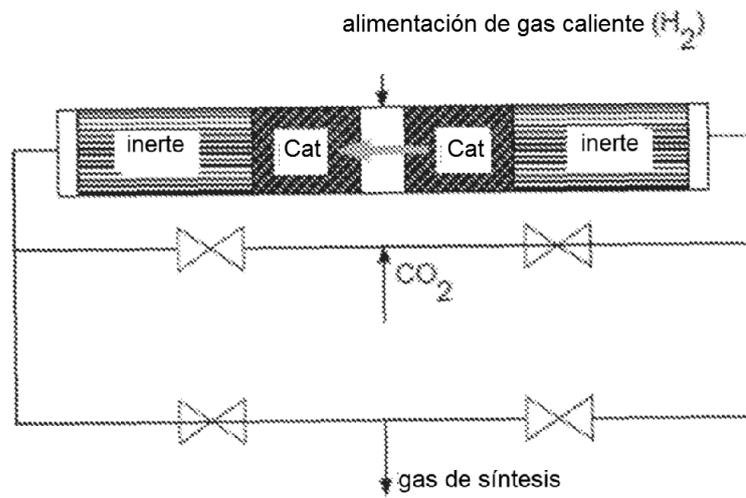
Figura 4

Relación de H ₂ /CO ₂	3	2		3	2		3	2		3	2
Temp. [°C]	750	750		850	850		900	900		950	950
Producto [% en vol.]				Producto [% en vol.]			Producto [% en vol.]			Producto [% en vol.]	
H ₂	44,2	36,0		52,2	41,8		53,8	42,2		54,3	42,3
CO	11,8	15,9		17,3	21,5		18,8	22,9		19,7	23,9
CO ₂	9,4	15,6		6,6	11,4		5,7	10,2		5,1	9,4
H ₂ O	27	27		21,7	24		20,7	23,9		20,5	24,3
CH ₄	7,6	5,6		2,2	1,3		1	0,5		0,4	0,2
H ₂ /CO	3,75	2,26		3,02	1,94		2,86	1,85		2,76	1,77
(H ₂ -CO ₂)/(CO+CO ₂)	1,64	0,65		1,91	0,92		1,96	0,97		1,98	0,99

Figura 5



1. Semiciclo



2. Semiciclo

Figura 6

