

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 672 331**

51 Int. Cl.:

C10B 55/10 (2006.01)

C01B 3/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.12.2013 PCT/EP2013/076598**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2014 WO14095661**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2013 E 13805375 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.03.2018 EP 2935517**

54 Título: **Procedimiento para el aprovechamiento de gases de subproducto, gases acompañantes y/o biogases**

30 Prioridad:

18.12.2012 EP 12197657

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

13.06.2018

73 Titular/es:

**BASF SE (50.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE y
THYSSENKRUPP INDUSTRIAL SOLUTIONS AG
(50.0%)**

72 Inventor/es:

**SCHNEIDER, CHRISTIAN;
BODE, ANDREAS;
KLINGLER, DIRK;
MACHHAMMER, OTTO;
BRÜGGEMANN, PHILIPP;
KERN, MATTHIAS;
HORMUTH, WOLFGANG ALOIS;
GUZMANN, MARCUS;
KÖNIG, RENE;
BERNNAT, JENS;
KOLIOS, GRIGORIOS;
GOEKE, VOLKER;
MAASS, HANS-JUERGEN y
BÜKER, KARSTEN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 672 331 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el aprovechamiento de gases de subproducto, gases acompañantes y/o biogases

La invención se refiere a un procedimiento para el aprovechamiento material de gases de subproducto, gases acompañantes y/o biogases, cuyas partes constituyentes principales forman proporciones variables de alcanos C1 a C4, especialmente metano, además hidrógeno, vapor de agua, monóxido de carbono y dióxido de carbono.

Por un gas de subproducto ha de entenderse según esto un gas residual o gas de escape combustible, que se produce en la generación de materias primas industriales. Como ejemplos de gases de subproducto pueden mencionarse gas de convertidor y gas de alto horno, que pueden estar compuestos en grandes partes de monóxido de carbono, nitrógeno y dióxido de carbono, así como gas de coquería (gas de horno de coque) que contiene metano en el que además de metano, monóxido de carbono y nitrógeno también más del 50 % de hidrógeno.

Dado que la separación de las sustancias contenidas en los gases de subproducto es compleja desde el punto de vista técnico de procedimiento, requiere mucha energía y muy pocas veces es económica, se usan éstas hasta hoy predominantemente en centrales eléctricas especiales como combustible o se queman en la antorcha, o bien se queman posteriormente. A este respecto se genera dióxido de carbono perjudicial para el medioambiente y se libera a la atmósfera. Un aprovechamiento material de gases de subproducto se dificulta además mediante la alta proporción de sólidos y la alta proporción de azufre, que en caso de procedimientos catalíticos envenenarían al catalizador o lo coquearían.

Ya en los años ochenta existían algunas reflexiones con respecto al uso de gases de subproducto, en particular para la metanización de las partes constituyentes de carbono y posterior uso en la síntesis de metanol:

El documento JP-56-8408 divulga mezclar gas de horno de coque y gas de convertidor en la relación en volumen de H₂ y CO de 3 y entonces metanizarlos. El gas rico en metano se oxida tras procesamiento posterior mediante adición de oxígeno a un catalizador de CrO parcialmente para dar metanol.

El documento EP 200880 describe basándose en el documento JP-56-8408, mezclar gas de horno de coque o bien gas de horno de coque procesado con gas de convertidor en la relación en volumen de H₂ y CO de aprox. 2 y después usarlo directamente en una síntesis de metanol.

En el documento DE 3805397 se divulga un procedimiento catalítico para la preparación de metanol a partir de gas de horno de coque y gas de plantas siderúrgicas.

El proceso TREMP de Haldor-Topsoe (publicado en el documento CN 101649233 B) describe un procedimiento para el aprovechamiento material de los productos volátiles de la gasificación de carbono. Para obtener una composición definida, reproducible, se convierte el gas rico en CO y H₂ en una etapa de metanización en gas natural sintético. Se describe que se usa una serie de catalizadores y agentes adsorbentes/adsorbentes para separar cloro, oxígeno, alquitrán y otros venenos de catalizadores, así como hidrocarburos insaturados.

Es desventajoso en el procedimiento descrito que (i) la metanización presenta un bajo grado de acción, dado que ésta es un proceso exotérmico a bajo nivel de temperatura, de modo que el calor residual del proceso puede aprovecharse mal; (ii) la metanización es una reacción de equilibrio que reduce el volumen y por consiguiente se requiere alta presión, normalmente mayor de 5000 kPa, para conseguir conversiones económicamente prácticas; (iii) es necesario un catalizador que debe cambiarse debido a la coquización y envenenamiento regularmente, en casos extremos cada 5 a 300 segundos, y (iv) la metanización en la cadena de valor añadido significa una etapa atrás, dado que tras la metanización debe convertirse el gas natural sintético de nuevo en gas de síntesis.

Además se contempla el uso de los gases de subproducto como sustituto de coque en el proceso de alto horno.

Por el término gas acompañante se entiende un gas de combustión fósil que se escapa durante la obtención de petróleo de los pozos de petróleo y el petróleo estratificado durante la desgasificación. Dependiendo del campo de explotación se obtiene de una tonelada de petróleo de 25 a 800 m³ de gas.

Dado que un gas acompañante puede procesarse o transportarse solo con dificultad, se quema éste con frecuencia o se introduce mediante compresión de nuevo en el yacimiento para el mantenimiento de la presión.

Por el término biogás ha de entenderse un gas combustible, que se produce mediante fermentación de biomasa de cualquier tipo. El biogás se prepara en instalaciones de biogás, para lo cual se fermentan tanto residuos como también materias primas renovables.

El biogás se usa actualmente para la generación de energía eléctrica, para el funcionamiento de vehículos o para la alimentación en una red de suministro de gas.

Las emisiones de CO₂ en Alemania ascendieron en el año 2010 aproximadamente a 960 millones de toneladas de equivalente de CO₂, contribuyendo la industria química con aprox. un 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 pobres en CO₂, optimización de la demanda de energía y en particular el 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, una mezcla de sustancias constituida por hidrógeno y monóxido de carbono. Esta última forma una interfaz ideal para procedimientos petroquímicos existentes para la producción de por ejemplo metanol, dimetiléter o productos de Fischer-Tropsch. Las demandas mundiales de hidrógeno y gas de síntesis se encuentran actualmente en 50 millones de t/a, o bien 220 millones de t/a.

A gran escala se prepara el gas de síntesis actualmente según el procedimiento de reformado con vapor. En el caso del procedimiento de reformado con vapor se mezcla vapor de agua caliente con el gas que va a reformarse (por ejemplo gas natural) o con líquido evaporado (por ejemplo bencina ligera) y con alimentación de energía constante en un catalizador heterogéneo se convierte en la fase gaseosa.

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.

Una posibilidad del aprovechamiento material de dióxido de carbono es el reformado de metano y dióxido de carbono, dado que por medio de este procedimiento puede prepararse por un lado el producto químico básico gas de síntesis y por otro lado se une dióxido de carbono a la vía química y debido a ello se evita una emisión a la atmósfera.

La numerosa publicación científica y patentes se refieren a la preparación de gas de síntesis por medio de reformado con dióxido de carbono de metano. Se sabe que pueden usarse catalizadores que contienen níquel o metal noble para este reformado con dióxido de carbono de metano (también conocido como reformado en seco).

Debido al equilibrio de Boudouard así como a la descomposición térmica de metano se produce carbono, que se deposita entre otras cosas sobre el catalizador y envenena a éste. Para tratar esta problemática propone el documento US 2009/203519 el uso de un catalizador de separación que contiene hierro, sobre el que se deposita el carbono formado. La capacidad de absorción del catalizador de separación está sin embargo limitada, de modo que debe realizarse en intervalos periódicos una regeneración de catalizador, por ejemplo con ayuda de un fluido. Además, el documento US 2009/203519 no divulga ninguna solución técnica con respecto a la alimentación de calor para la reacción de reformado fuertemente endotérmica.

El documento US 2011/0089378 describe la preparación de catalizadores tal como por ejemplo BaCO₃-Ba₂TiO₄ (1:1)/NiO (catalizador A), Sr₂TiO₄/NiO (catalizador B), BaCO₃-BaAl₂O₄ (2:1)/NiO así como su uso en el reformado en seco de metano. El catalizador resistente a la coquización durante al menos 8 horas es adecuado en principio para la realización de un modo de conducción continuo. Esta solución está unida sin embargo con el inconveniente de altos costes de catalizador.

En el documento WO 2013/4391 se divulga un procedimiento para la preparación de gas de síntesis, en el que se convierten metano y dióxido de carbono en un lecho sólido que contiene carbono. Se menciona que es posible igualmente la conversión de gases de subproducto tal como gas de horno de coque y/o gas de convertidor y/o gases procedentes de cubilotes, dado que éstos contienen tanto metano como también dióxido de carbono. Si bien se describe en el documento WO 2013/004391 que se obtiene un gas de síntesis sin carga de sólido notable, sin embargo no se describen en particular los parámetros de procedimiento que han de cumplirse para ello.

En el documento EP 191 522 se describe un procedimiento para el reformado de hidrocarburos con dióxido de carbono en un reactor de lecho fluidizado. La reacción se realiza a una temperatura en el intervalo de 700 a 1500 °C y una velocidad de flujo de 2 a 40 m/s. El sólido que contiene carbono se deposita sobre el material de soporte. En el documento EP 191 522 no se describe ningún modo de conducción en contracorriente de material de soporte y flujo de gas, que permitiría un enfriamiento del gas de síntesis producido en el reactor y por consiguiente una integración de calor.

El objetivo de la presente invención es mostrar un procedimiento que use como producto de partida gases de subproducto, gases acompañantes y/o biogases que contienen hidrocarburos, en particular que contienen metano y/o que contienen dióxido de carbono y por consiguiente que los aproveche materialmente. Otro objetivo de la presente invención es transformar la mezcla de múltiples componentes, gas de subproducto de hidrocarburo de cadena más larga, en particular compuestos aromáticos y/o sólidos indeseados y/o compuestos que contienen azufre, en una mezcla gaseosa definida de gases menos concretos, que pueden separarse uno de otro

5 ventajosamente según procedimientos conocidos por el experto y por consiguiente poder introducirlos en la cadena de valor añadido material. Otro objetivo de la presente invención es mostrar un procedimiento que sea resistente/robusto frente a la carga de polvo y venenos de catalizador típicos. Otro objetivo es además mostrar un procedimiento de aprovechamiento material de los gases de subproducto, gases acompañante y/o biogases que contienen hidrocarburos, en particular que contienen metano, y/o que contienen dióxido de carbono, que pasan sin catalizadores que contienen metal activo. Otro objetivo era mostrar un procedimiento para la preparación de gas de síntesis, que pudiera producir no solo una relación fija de hidrógeno con respecto a monóxido de carbono, sino con en el que pudiera ajustarse de manera controlada por las necesidades la relación de hidrógeno con respecto a monóxido de carbono. Además es el objetivo de la presente invención facilitar gas de síntesis e hidrógeno con baja huella de CO₂ para la industria química.

10 Como hidrocarburos de cadena más larga se entienden aquéllos que están constituidos por una estructura básica de carbono de más de dos átomos de carbono.

15 Este objetivo se soluciona de acuerdo con la invención mediante un procedimiento, en el que se introduce el gas de subproducto, gas acompañante y/o biogás que contiene hidrocarburos y que contiene dióxido de carbono en un espacio de reacción y la mezcla de múltiples componentes contenida en el gas de subproducto, gas acompañante y/o biogás se convierte en una zona de alta temperatura a temperaturas entre 1100 °C y 1400 °C y en presencia de un soporte en una mezcla gaseosa de producto, que está constituida en más del 95 % en volumen de CO, CO₂, H₂, H₂O, CH₄ y N₂, en el que se conduce el soporte como lecho móvil por el espacio de reacción y se conduce la mezcla gaseosa de gas de subproducto, gas acompañante y/o biogás en contracorriente con respecto al soporte y se conduce el gas de síntesis caliente formado en la zona de alta temperatura posteriormente en contracorriente por el lecho móvil y se enfría en intercambio de calor directo con éste, en el que la velocidad de flujo de la mezcla gaseosa de gas de subproducto, gas acompañante y/o biogás en la zona de reacción asciende a menos de 20 m/s y se enfría el gas de síntesis formado en la zona de alta temperatura con > 200 K/s.

20 Por un sólido que contiene carbono ha de entenderse en la presente invención un producto que está compuesto 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, de carbono.

Ventajosamente asciende la velocidad de flujo de la mezcla gaseosa de gas de subproducto, gas acompañante y/o biogás en la zona de reacción a menos de 10 m/s, preferentemente a menos de 5 m/s, en particular a menos de 1 m/s.

30 El concepto general gas de subproducto comprende en particular gas de alto horno que contiene dióxido de carbono (*blast furnace gas*) y gas de convertidor (*converter gas*) así como gas de horno de coque que contiene metano (*coke oven gas*) con la siguiente composición:

35 Normalmente están constituidos los gases de alto horno por del 40 % al 70 % en volumen de nitrógeno, preferentemente del 45-60 % en volumen de nitrógeno, del 20-30 % en volumen de monóxido de carbono, del 20-25 % en volumen de dióxido de carbono y del 2-4 % en volumen de hidrógeno.

Los gases de convertidor están constituidos normalmente por del 10-20 % en volumen de dióxido de carbono, del 60-70 % en volumen de monóxido de carbono, del 15-25 % en volumen de nitrógeno, preferentemente del 15-20 % en volumen de nitrógeno, y del 1-5 % en volumen de hidrógeno.

40 Los gases de coquería están constituidos normalmente por del 50-65 % en volumen de hidrógeno, preferentemente del 50-60 % en volumen de hidrógeno, del 15 % al 50 % en volumen de metano, preferentemente del 20-30 % en volumen de metano, del 5-15 % en volumen de nitrógeno y del 1-10 % en volumen de monóxido de carbono y del 0-5 % en volumen de dióxido de carbono.

45 El gas de subproducto de un explotador de alto horno se compone ventajosamente del 80 % al 90 % en volumen de gas de alto horno, del 1 % al 10% en volumen de gas de convertidor y del 1 % al 10 % en volumen gas de horno de coque, por ejemplo del 85 % en volumen de gas de alto horno, del 5 % en volumen de gas de convertidor y del 5 % en volumen de gas de horno de coque.

50 El gas acompañante contiene ventajosamente metano, etano, etileno, propano, propileno y butano y tiene ventajosamente la siguiente composición: del 75 % al 85 % en volumen de metano, del 1 % al 10 % en volumen de etano, del 1 % al 10 % en volumen de propano, del 1 % al 10 % en volumen de butano, del 0,1 % al 5 % en volumen de nitrógeno y del 0 % al 1 % en volumen de dióxido de carbono, por ejemplo el 81 % en volumen de metano, el 5 % en volumen de etano, el 6 % en volumen de propano, el 4 % en volumen de butano, el 1 % en volumen de nitrógeno y < 0,15 % en volumen de dióxido de carbono.

El biogás tiene ventajosamente la siguiente composición: del 50 - 70 % en volumen de metano, del 30 - 40 % en volumen de CO₂ y del 1-15 % en volumen de N₂.

55 Dependiendo de la posibilidad de aprovechamiento pueden usarse también mezclas de distintas proporciones de gas de horno de coque, gas de alto horno, gas de convertidor y/o gas de escape, prefiriéndose mezclas de gas de

horno de coque y gas de convertidor.

Para el aprovechamiento material eficaz de gases de subproducto, en particular gases de alto horno y de convertidor, puede ser necesaria la adición de metano o bien hidrocarburos C2 a C4 en forma de gas natural.

5 Ventajosamente se convierte mediante el procedimiento de acuerdo con la invención la mezcla de múltiples sustancias de gas de subproducto, gas acompañante y/o biogás, preferentemente gas de subproducto, que contiene alcanos, en particular metano, además hidrógeno, vapor de agua, monóxido de carbono, dióxido de carbono y nitrógeno, en una mezcla gaseosa de producto definida que contiene principalmente hidrógeno, vapor de agua, monóxido de carbono, dióxido de carbono, nitrógeno y metano residual. La mezcla gaseosa de producto contiene ventajosamente más del 98 % en volumen, preferentemente más del 99 % en volumen, en particular más del 99,5 % en volumen de las sustancias hidrógeno, vapor de agua, monóxido de carbono, dióxido de carbono, nitrógeno y metano (residual).

15 Ventajosamente se enriquecen los componentes hidrógeno y monóxido de carbono en la mezcla gaseosa de producto. Ventajosamente se enriquece hidrógeno usando gas de horno de coque en del 30 % al 300 % de la cantidad (original) en el gas de horno de coque, preferentemente en del 50 % al 200 %, mediante el procedimiento de acuerdo con la invención. Ventajosamente se enriquece monóxido de carbono usando gas de alto horno en del 5 % al 30 % de la cantidad (original) en el gas de alto horno, preferentemente en del 10 % al 25 %, mediante el procedimiento de acuerdo con la invención. Ventajosamente se enriquece monóxido de carbono usando gas de convertidor en del 1 % al 10 % de la cantidad (original) en el gas de convertidor, preferentemente en del 2 % al 6 %, mediante el procedimiento de acuerdo con la invención. Ventajosamente se enriquece monóxido de carbono usando gas de horno de coque en del 0 % al 1500 % de la cantidad (original) en el gas de horno de coque, preferentemente en del 10 % hasta el 1000 %, mediante el procedimiento de acuerdo con la invención.

20 La siguiente tabla indica la relación de H2 con respecto a CO en la mezcla gaseosa de producto dependiendo de la relación atómica de C:H:O en los gases de subproducto, gases acompañantes y/o biogases, independientemente de si los elementos estaban unidos originariamente:

C	H	O	H2:CO
1	4	0	
1	4	0,5	3,8
1	4	1	2,1
1	4	2	1,5
1	4	3	1,1
1	4	4	0,8

25 Para controlar la composición de producto puede introducirse como alternativa o adicionalmente a dióxido de carbono y/o agua ventajosamente un gas que contiene oxígeno, ventajosamente en una relación molar de oxígeno con respecto a carbono de 0 a 4:1, en el espacio de reacción.

30 Las formulaciones típicas de gases de subproducto (entrada) y sus productos gaseosos (mezcla gaseosa de producto) en el equilibrio tras la pirólisis a 1200 °C y 100 kPa (salida) se encuentran en la siguiente tabla (indicaciones en % en volumen).

Gas bruto		CH4	CO2	N2	CO	H2	H2O
Gas de alto horno	entrada	0	20 %	45 %	30 %	5 %	0
	salida	0	17,2 %	45 %	32,7 %	2,2 %	2,8 %
Gas de convertidor	entrada	2,5 %	15 %	15 %	65 %	2,5 %	0
	salida	0	10,3 %	14,3 %	67,8 %	5,2 %	1,9 %
Gas de horno de coque	entrada	45 %	1 %	1 %	2 %	50 %	0
	salida	0	0	0,6 %	2,8 %	96,6 %	0
Biogás	entrada	60 %	35 %	5 %	0	0	0
	salida	0	0	2,6 %	35,5 %	61,5 %	0,4 %

35 El contenido de compuestos que contienen azufre, por ejemplo H2S y/o COS, en la mezcla gaseosa de producto es ventajosamente inferior al 0,1 % en volumen (1000 ppm en volumen), preferentemente inferior al 0,01 % en volumen (100 ppm en volumen), en particular inferior al 0,001 % en volumen (10 ppm en volumen). El contenido de compuesto que contiene azufre puede reducirse ventajosamente con ayuda del procedimiento de acuerdo con la

invención en del 85 % al 100 % en comparación con el gas de subproducto usado, preferentemente en del 95 % al 100 %, en particular en del 99 % al 100 %.

5 Del contenido en sólidos introducido mediante el gas de subproducto en el procedimiento queda una proporción de sólidos en la mezcla gaseosa de producto ventajosamente inferior a 2 mg/Nm³, preferentemente inferior a 0,5 mg/Nm³, en particular inferior a 0,1 mg/Nm³. La proporción de sólidos puede reducirse ventajosamente con ayuda del procedimiento de acuerdo con la invención en del 50 % al 100 % en comparación con el gas de subproducto usado, preferentemente en del 80 % al 100 %, en particular en del 95 % al 100 %.

10 Las deposiciones de carbono indeseadas desde el punto de vista técnico del procedimiento dentro del espacio del reactor pueden reducirse en ventajosamente del 90 % al 100 %, preferentemente en del 95 % al 100 % y en particular en del 99 % al 100 %.

Ventajosamente se conduce el procedimiento de acuerdo con la invención de manera continua o cuasi-continua. Ventajosamente se realiza el procedimiento de acuerdo con la invención sin uso de un catalizador que contiene metal activo.

15 Con el uso de gas de subproducto que contiene hidrocarburos, en particular que contiene metano puede estar contenido el dióxido de carbono necesario para la conversión de metano ya en el gas de subproducto que contiene metano y puede introducirse con éste en el espacio de reacción. En caso de que el contenido en dióxido de carbono del gas de subproducto que contiene metano no sea sin embargo suficiente para convertir todo el metano, se adquiere de manera conveniente dióxido de carbono de una fuente de dióxido de carbono y se introduce en el espacio de reacción, de modo que la concentración de dióxido de carbono en la zona de alta temperatura sea
20 suficientemente alta para una conversión completa del metano.

Como alternativa o adicionalmente a dióxido de carbono puede introducirse agua, ventajosamente en una relación molar de agua con respecto a metano de 0,1 a 2, preferentemente de 0,1 a 1, en el espacio de reacción, de modo que al menos una parte del metano se haga reaccionar con agua y el resto que queda con dióxido de carbono para dar hidrógeno y monóxido de carbono.

25 Una configuración preferente del procedimiento de acuerdo con la invención prevé que como fuente de dióxido de carbono se use un gas de subproducto que contiene dióxido de carbono.

30 El gas de subproducto que contiene dióxido de carbono y el gas de subproducto que contiene metano pueden introducirse de manera conjunta o separada en el espacio de reacción. Sin embargo puede ser también práctico descomponer el gas de subproducto que contiene dióxido de carbono y conducir posteriormente solo el dióxido de carbono separado durante la descomposición al espacio de reacción. Mediante esto puede evitarse la introducción de sustancias indeseadas, tal como por ejemplo de nitrógeno, del que está constituido el gas de alto horno en aproximadamente el 50 % en volumen, en el espacio de reacción. Además puede ser ventajosa una separación previa de otras sustancias indeseadas, tal como por ejemplo metales pesados en gases de alto horno. Tales etapas de separación o de descomposición pueden realizarse según todos los procedimientos conocidos por el experto.

35 En principio es adecuado el procedimiento de acuerdo con la invención para el aprovechamiento de gases de subproducto discretos que contienen hidrocarburos, preferentemente que contienen alcanos, en particular que contienen metano y/o que contienen dióxido de carbono. Preferentemente se usa éste sin embargo para generar a partir de gas de coquería un gas de síntesis que contiene hidrógeno y monóxido de carbono.

40 Con el uso de gas de subproducto que contiene dióxido de carbono se adquiere metano necesario para la conversión de metano convenientemente de una o varias fuentes de metano, por ejemplo gas de coquería y/o gas natural, y se introduce en el espacio de reacción.

Como soportes pueden usarse todos los soportes conocidos por el experto, por ejemplo corindón (Al₂O₃), vidrio de cuarzo (SiO₂), mullita (Al₂O₃.SiO₂), cordierita ((Mg,Fe²⁺)₂(Al₂Si)[Al₂Si₄O₁₈]), esteatita (SiO₂.MgO.Al₂O₃) y granulados que contienen carbono, preferentemente granulados que contienen carbono.

45 Por un granulado que contiene carbono ha de entenderse en la presente invención un material que ventajosamente está constituido por granos sólidos, que presentan al menos el 50 % en peso, preferentemente al menos el 80 % en peso, en particular al menos el 90 % en peso de carbono. El granulado que contiene carbono tiene ventajosamente una granularidad, 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
50 pluralidad de distintos granulados que contienen carbono. Un granulado de este tipo puede estar constituido por ejemplo predominantemente de carbono, coque, polvo de coque y/o mezclas de los mismos. El polvo de coque presenta por regla general una granularidad 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
55 polvo de coque y/o coque inferior, es decir no adecuado directamente para el proceso de fundición de minerales, coque de coquería a base de lignito o hulla, preferentemente coque de coquería altamente poroso a base de lignito o

hulla con una superficie de ventajosamente $> 100 \text{ m}^2/\text{g}$, preferentemente $> 250 \text{ m}^2/\text{g}$, en particular $> 500 \text{ m}^2/\text{g}$, y/o coque obtenido de biomasa.

5 El sólido que contiene carbono formado eventualmente mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, preferentemente carbono, se adiciona ventajosamente en al menos el 75 % en peso con respecto a la masa total del carbono formado, preferentemente al menos el 80 % en peso, de manera muy especialmente preferente al menos el 90 % en peso, en particular al menos el 95 % en peso, al soporte, ventajosamente al granulado que contiene carbono.

10 En la realización del procedimiento de acuerdo con la invención no representa por tanto el carbono producido ningún problema, dado que éste se deposita predominantemente sobre el soporte, preferentemente sobre los granos del granulado que contiene carbono, y modifica únicamente su tamaño, estructura y resistencia. El soporte, preferentemente el granulado que contiene carbono, separa por filtración carbono de la fase gaseosa, de modo que el gas de síntesis generado en gran parte libre de partículas de carbono puede retirarse del espacio de reacción. Ventajosamente se encuentra el contenido en carbono en el gas de síntesis como máximo en $< 2 \text{ mg}/\text{Nm}^3$, preferentemente en $< 0,5 \text{ mg}/\text{Nm}^3$, de manera especialmente preferente en $< 0,1 \text{ mg}/\text{Nm}^3$, en particular en $< 0,05 \text{ mg}/\text{Nm}^3$.

15 Mediante conducción a contracorriente de gas y sólido (soporte) se realiza un modo de conducción con reconducción de calor integrada. A este respecto se localiza la zona de reacción al alto nivel de temperatura en la sección central del reactor, mientras que en la zona de borde superior e inferior disminuye la temperatura. Para conseguir este estado de funcionamiento deben ajustarse ventajosamente el flujo de gas y el flujo de sólido de manera adaptada uno con respecto a otro. Debido a ello está acoplado el tiempo de permanencia de sólido al tiempo de permanencia de gas en el reactor ventajosamente tal como sigue:

El tiempo de permanencia de sólido por tiempo de permanencia de gas en condiciones normales se encuentra ventajosamente en el intervalo de 200 a 5000, preferentemente en el intervalo de 300 a 3000, en particular de 400 a 2000.

25 La carga de sección transversal del sólido asciende ventajosamente a de $0,01$ a $20 \text{ kg}/\text{m}^2/\text{s}$, preferentemente a de $0,05$ a $10 \text{ kg}/\text{m}^2/\text{s}$, en particular a de 1 a $5 \text{ kg}/\text{m}^2/\text{s}$.

30 Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención puede ajustarse la relación de hidrógeno con respecto a monóxido de carbono en el gas de síntesis de manera controlada por las necesidades. Una configuración del procedimiento de acuerdo con la invención aprovecha el mecanismo de la deposición de carbono, introduciéndose las materias primeras gaseosas con una relación molar de carbono/oxígeno $\text{C}/\text{O} > 1$ en el espacio de reacción, de modo que además de gas de síntesis se genera de manera dirigida carbono y se deposita sobre el soporte, preferentemente los granos del granulado que contiene carbono.

Por otro lado puede eliminarse carbono de los granos del granulado, cuando se ajusta una relación molar de carbono/oxígeno $\text{C}/\text{O} < 1$.

35 De esta manera es posible generar a partir de un granulado inferior mediante aumento o disminución dirigidos del volumen de poro un producto de coque de alta calidad, que puede retirarse del espacio de reacción y por ejemplo puede usarse en el alto horno o en fundición. Por un producto de coque de alta calidad ha de entenderse aquéllos coques que presentan un diámetro de 35 a 80 mm y una resistencia en tambor I40 para coque de alto horno $> 40 \%$ de acuerdo con ISO/FDIS 18894:2003.

40 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, solares y/o eléctricas. La entrada de energía puede realizarse en todos los procedimientos conocidos por el experto.

45 Una configuración preferente prevé que para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención se genere la energía térmica necesaria mediante oxidación u oxidación parcial de un combustible, que comprende hidrocarburos y/o hidrógeno. Como agente de oxidación se usan preferentemente aire y/o aire enriquecido con oxígeno y/u oxígeno técnicamente puro. La oxidación u oxidación parcial pueden realizarse fuera del espacio de reacción, para que se mezcle el combustible con un agente de oxidación y para llevarlo a reacción. El gas caliente producido se introduce a continuación en el espacio de reacción y se conduce a través del soporte, preferentemente el granulado que contiene carbono, desprendiéndose una parte de su calor perceptible en el soporte, preferentemente el granulado que contiene carbono y/o los gases que van a convertirse. El agente de oxidación puede introducirse sin embargo también en el espacio de reacción y allí puede mezclarse con un combustible existente y puede llevarse a reacción.

55 Si el granulado que contiene carbono comprende coque de coquería inferior a base de lignito, hulla o biomasa, del que pueden separarse a elevada temperatura gases de pirólisis, entonces puede ser ventajoso para la obtención de energía alimentar oxígeno a continuación de la zona de pirólisis y oxidar los gases de pirólisis a temperaturas $> 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ al menos parcialmente para dar gas de síntesis.

- En otra configuración se genera un gas caliente con ayuda de un dispositivo de calentamiento eléctrico dispuesto fuera del espacio de reacción, a través del cual se conduce un flujo de gas y se calienta a este respecto con ayuda de un arco eléctrico, antes de que se introduzca con una temperatura entre 2000 y 5000 °C, preferentemente entre 3500 y 4000 °C en la zona de alta temperatura y allí desprenda su calor al reactivo o a los reactivos. El flujo de gas puede estar constituido por ejemplo por el hidrógeno obtenido durante la descomposición de metano, que se retira del espacio de reacción y tras purificación eventual (por ejemplo despolvamiento) se alimenta al dispositivo de calentamiento eléctrico y se ioniza al menos parcialmente.
- Otra configuración preferente del procedimiento de acuerdo con la invención prevé que se genere energía térmica en el espacio de reacción mediante inducción electromagnética. En el espacio de reacción están dispuestos para ello uno o varios elementos eléctricamente conductores, de modo que éstos pueden entrar en contacto con los gases que van a convertirse y/o el granulado que contiene carbono. A través de un campo alterno electromagnético se generan corrientes parásitas en los elementos eléctricamente conductores, que mediante esto se calientan. El calor generado de esta manera se transfiere directa o indirectamente a los gases que van a convertirse y cubre por consiguiente al menos parcialmente la demanda de energía necesaria para la formación de gas de síntesis. El o los elementos eléctricamente conductores se disponen de manera fija en el espacio de reacción y/o se distribuyen en forma granular en el granulado que contiene carbono, de modo que se introducen junto con éste en el espacio de reacción y se separan del espacio de reacción.
- Puede ser también ventajoso generar energía térmica en el espacio de reacción a través de una corriente eléctrica que se conduce por el granulado que contiene carbono y caliente a éste.
- La reacción de acuerdo con la invención de gas de subproducto, gas acompañante y/o biogás que contiene hidrocarburos, preferentemente que contiene alcanos, en particular que contiene metano y/o dióxido de carbono se realiza ventajosamente a una temperatura en la zona de reacción entre 1100 y 1400 °C.
- La reacción de acuerdo con la invención se realiza ventajosamente a presión atmosférica hasta una presión de 5.000 kPa. Preferentemente se realiza el procedimiento de acuerdo con la invención en el intervalo de presión en el que se producen los gases de subproducto, gases acompañantes y/o biogases.
- Preferentemente se conduce el soporte, preferentemente el granulado que contiene carbono, como lecho móvil, por el espacio de reacción, conduciéndose los gases de reacción, en particular metano y dióxido de carbono, de manera conveniente en contracorriente con respecto al granulado. El espacio de reacción está realizado para ello de manera práctica como pozo perpendicular, de modo que el movimiento del lecho móvil tiene lugar solo con la acción de la fuerza de gravedad.
- Con el uso de un lecho móvil o lecho fluidificado se encuentra la temperatura del soporte, preferentemente del granulado que contiene carbono, ventajosamente en la entrada del reactor entre 0 y 300 °C, preferentemente 10 y 150 °C, en particular de 50 a 100 °C. La temperatura de los gases de producto de partida se encuentra en la entrada del reactor ventajosamente entre 0 y 100 °C, preferentemente de 10 a 50 °C.
- Si se conduce el soporte, preferentemente el granulado que contiene carbono, como lecho móvil por el espacio de reacción, entonces prevé una variante especialmente preferente del procedimiento de acuerdo con la invención que el granulado se introduzca con temperatura ambiente, ventajosamente de 0 a 300 °C, preferentemente 10 y 150 °C, en particular de 20 a 100 °C, en el espacio de reacción, allí se calienta en primer lugar hasta una temperatura máxima y se enfría a continuación de nuevo, encontrándose la temperatura máxima en una zona de temperatura alta en la que imperan temperaturas de más de 1000 °C. El enfriamiento puede realizarse hasta en la proximidad de la temperatura ambiente, de modo que no sea necesario un enfriamiento o bien extinción del granulado que contiene carbono retirado del espacio de reacción. Para la formación y mantenimiento del perfil de temperatura descrito se propone introducir al menos el gas de subproducto, gas acompañante y/o biogás que contiene metano y/o que contiene dióxido de carbono con temperatura ambiente, ventajosamente entre 0 y 100 °C, preferentemente de 10 a 50 °C en el espacio de reacción y conducirlo a contracorriente por el lecho móvil. En su camino por el espacio de reacción intercambia calor el gas de subproducto, gas acompañante y/o biogás en contacto directo con el lecho móvil, calentándose el gas de subproducto, gas acompañante y/o biogás hasta por encima de 1000 °C y enfriándose simultáneamente el lecho móvil. El gas de síntesis caliente formado en la zona de reacción, la zona de alta temperatura, se conduce posteriormente en contracorriente por el lecho móvil y se enfría en intercambio directo con éste, de modo que pueden retirarse hidrógeno y monóxido de carbono con una temperatura en la proximidad de la temperatura ambiente, ventajosamente de 10 a 400 °C, en particular de 20 a 200 °C, del espacio de reacción. La energía térmica necesaria para la generación de gas de síntesis se genera en particular en la zona de alta temperatura y/o se introduce en la zona de alta temperatura. La generación y/o la introducción de energía térmica en otros sitios del espacio de reacción sin embargo no debe descartarse.
- En este modo de procedimiento es posible enfriar el gas de síntesis formado en la zona de alta temperatura muy rápidamente, preferentemente con > 300 K/s, de manera especialmente preferente con > 500 K/s, en particular con > 1000 K/s, de manera que puedan suprimirse de manera eficaz la reacción de Boudouard y la metanización, mediante las cuales se forma metano por un lado a partir de monóxido de carbono, dióxido de carbono y carbono y por otro lado a partir de hidrógeno y carbono. Ventajosamente, en la zona de enfriamiento, es la pérdida de

rendimiento de CO y H₂ en comparación con el rendimiento a temperatura máxima ventajosamente inferior al 10 %, preferentemente inferior al 5 %, de manera especialmente preferente inferior al 3 %, en particular inferior al 2 %.

La invención prevé un circuito formado de material de soporte, preferentemente granulado que contiene carbono, por el que se conduce una parte del gas de síntesis formado en la zona de alta temperatura en contracorriente y a este respecto se enfría. Igualmente es posible el uso de un tubo de calor, a través del cual se descarga calor del gas de síntesis. Tanto el calor descargado a través del circuito de granulado como también a través del tubo de calor puede aprovecharse para el calentamiento previo de materias primas. Cuando el proceso está incrustado en un emplazamiento de conexión con calor integrado, puede exportarse el calor perceptible del gas de síntesis a otros procesos. En este caso no debe preverse en el reactor de pirólisis ninguna zona de transferencia de calor para el enfriamiento del gas de síntesis y ninguna conducción circular del sólido.

Los granos, de los cuales está constituido el producto que contiene carbono retirado del espacio de reacción, se dispersan en su tamaño de grano y en su densidad, de modo que es posible solo parcialmente un aprovechamiento directo del producto que contiene carbono por ejemplo como coque de alto horno. Ventajosamente presenta un coque de alto horno un tamaño de grano entre 35 y 80 mm y una densidad entre 0,9 g/cm³ y 1,1 g/cm³. De acuerdo con la invención está previsto por tanto clasificar el granulado que contiene carbono retirado del espacio de reacción mediante tamizado y/o clasificación. Los granos que se encuentran dentro de la especificación requerida se descargan como producto. Los granos cuyos diámetros sean demasiado pequeño o cuyas densidades sean demasiado bajas o demasiado altas para el fin de uso pretendido, se reconducen preferentemente de nuevo al mismo espacio de reacción o a un espacio de reacción accionado de manera paralela. Los granos con diámetros demasiado grandes se rompen antes de su reconducción, reconduciéndose la proporción fina.

Una configuración del procedimiento de acuerdo con la invención prevé por tanto que un gas que se produce en el procedimiento, es decir hidrógeno o gas de síntesis, se conduce ventajosamente para la purificación a través de un lecho de coque, que contiene por ejemplo coque de lignito y o de hulla y se libera a este respecto de sustancias que son indeseadas incluso en el gas de síntesis o pueden convertirse en el espacio de reacción en sustancias indeseadas. Dependiendo de su calidad puede desecharse el coque cargado durante la purificación de gases con sustancias indeseadas ventajosamente mediante combustión o puede alimentarse a una coquería como suplemento.

El procedimiento de acuerdo con la invención permite aprovechar materialmente la mezcla de múltiples sustancias de gas de subproducto, gas acompañante y/o biogás que contiene hidrocarburos, en particular metano, y/o dióxido de carbono mediante purificación y conversión en gas de síntesis y/o hidrógeno. Del gas de síntesis producido en la conversión de metano pueden separarse a continuación hidrógeno, monóxido de carbono y/o una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono y o bien pueden entregarse incluso como productos o pueden usarse para la preparación de productos, tal como por ejemplo metanol, dimetiléter o de hidrocarburos con una estructura base de mayor o igual a dos átomos de carbono.

Es ventajoso en el aprovechamiento material de los gases de subproducto, gases acompañantes y/o biogases – además del ahorro de la emisión de CO₂, que se produciría durante la combustión – que en comparación con la combustión en la antorcha puede aprovecharse mediante la conversión de dióxido de carbono hasta el 25 % del porcentaje más alto de la composición de gas de subproducto.

Todas las proporciones de la mezcla gaseosa de producto, excluyendo nitrógeno, pueden usarse materialmente como C, CO y H₂, encontrándose ventajosamente la proporción en porcentaje del aprovechamiento material en relación a los tres componentes mencionados en mayor del 95 %, preferentemente mayor del 98 %, en particular mayor del 99 %.

A continuación se explicará en más detalle la invención por medio de un ejemplo de realización representado de manera esquemática en la figura 1.

La figura 1 muestra una variante del procedimiento de acuerdo con la invención, en el que se hace reaccionar metano con dióxido de carbono en un proceso continuo para dar gas de síntesis y coque de alto horno.

A través de la alimentación 1 se introduce un granulado que contiene carbono, en el caso del cual se trata por ejemplo de polvo de coque, con temperatura ambiente desde arriba en el espacio de reacción R, por el que se conduce a continuación con acción de la fuerza de gravedad en un lecho móvil W hacia abajo. Simultáneamente se conduce un gas de subproducto 2 que contiene metano, en el caso del cual se trata por ejemplo de gas de coquería, y eventualmente de manera adicional gas natural, junto con dióxido de carbono 9 desde abajo en el espacio de reacción R y se conduce en contracorriente por el lecho móvil W hacia arriba. Los gases 2 y 9, que en su entrada en el espacio de reacción R presentan temperatura ambiente, se calientan en su camino hacia arriba en intercambio de calor directo con el lecho móvil W. En la zona de alta temperatura H, en la que imperan temperaturas de más de 1000 °C, reaccionan en primer lugar metano y dióxido de carbono para dar hidrógeno y monóxido de carbono, de manera que se forma un gas de síntesis. Mediante descomposición térmica de metano y la reacción de Boudouard se forma sin embargo también carbono, que se adiciona en parte predominante a los granos que contienen carbono del lecho móvil W. El gas de síntesis caliente formado fluye posteriormente hacia arriba, enfriándose en intercambio

de calor directo con el lecho móvil W, de modo que a través del conducto 3 puede retirarse gas de síntesis con una temperatura que se encuentra eventualmente por encima de la temperatura ambiente sin embargo al menos 500 K por debajo de la temperatura de reacción. En el dispositivo de separación T se separa hidrógeno 4 del gas de síntesis, que se convierte a continuación en el dispositivo de calentamiento eléctrico P con ayuda de un arco eléctrico en un gas caliente 5. Con una temperatura entre 2000 y 5000 °C se introduce el gas caliente 5 en la zona de alta temperatura H y facilita allí la parte predominante de la energía necesaria para la generación de gas de síntesis. En el extremo inferior del espacio de reacción R se retira granulado 6 con casi temperatura ambiente, que debido a las adiciones de carbono puede usarse por ejemplo como coque de alto horno o aditivo de coquería. Las partes constituyentes del granulado 6, que no cumplen los requerimientos de calidad, ya que presentan un diámetro demasiado grande (> 80 mm) o demasiado pequeño (< 35 mm) o una resistencia demasiado baja (resistencia en tambor I40 para coque de alto horno > 40 % de acuerdo con ISO/FDIS 18894:2003), se separan en el dispositivo de separación S mediante tamizado y/o clasificación y tras una trituración eventual se reconducen a través del conducto 7 de nuevo al espacio de reacción R. En el caso del resto 8 que queda se trata de coque de alto horno, que se emite como producto de alta calidad.

15

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el aprovechamiento de un gas de subproducto, un gas acompañante y/o un biogás que contienen hidrocarburos y que contienen dióxido de carbono, **caracterizado porque** el gas de subproducto, el gas acompañante y/o el biogás que contienen hidrocarburos y que contienen dióxido de carbono se introducen en un espacio de reacción y la mezcla de múltiples componentes contenida en el gas de subproducto, el gas acompañante y/o el biogás se convierte en una zona de alta temperatura a temperaturas de entre 1100 y 1400 °C y en presencia de un soporte en una mezcla gaseosa de producto que está constituida en más del 95 % por CO, CO₂, H₂, H₂O, CH₄ y N₂, en donde se conduce el soporte como lecho móvil por el espacio de reacción y se conduce la mezcla gaseosa de gas de subproducto, gas acompañante y/o biogás en contracorriente con respecto al soporte y se conduce el gas de síntesis caliente formado en la zona de alta temperatura posteriormente en contracorriente por el lecho móvil y se enfría en intercambio de calor directo con éste, ascendiendo la velocidad de flujo de la mezcla gaseosa de gas de subproducto, gas acompañante y/o biogás en la zona de reacción a menos de 20 m/s y enfriándose el gas de síntesis formado en la zona de alta temperatura con > 200 K/s.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la velocidad de flujo asciende a menos de 10 m/s.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el tiempo de permanencia de sólido por tiempo de permanencia de gas en condiciones normales se encuentra en el intervalo de 200 a 5000.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el dióxido de carbono necesario para la conversión de metano se proporciona al menos parcialmente a través de un gas de subproducto que contiene dióxido de carbono.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la relación molar de carbono/oxígeno de las materias primas en forma de gas se ajusta a más de 1.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la relación molar de carbono/oxígeno de las materias primas en forma de gas se ajusta a menos de 1.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** como soporte se usa granulado que contiene carbono.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el soporte se introduce en el espacio de reacción con una temperatura de 0 °C a 300 °C.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** se retiran del espacio de reacción hidrógeno y monóxido de carbono con una temperatura de 10 °C a 400 °C.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** el procedimiento se realiza sin el uso de un catalizador que contiene metal activo.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5 o 7 a 10, **caracterizado porque** las materias primas en forma de gas se introducen en el espacio de reacción con una relación molar de carbono/oxígeno C/O > 1, de modo que además de gas de síntesis se genera carbono de manera selectiva y se deposita sobre el granulado que contiene carbono.
12. Uso de carbono preparado según la reivindicación 11 en un alto horno o en fundiciones.

Figura 1

