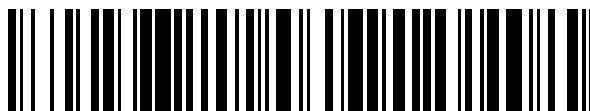


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 680 641**

51 Int. Cl.:

**C01B 32/05** (2007.01)

**C01B 3/24** (2006.01)

**C01B 3/30** (2006.01)

**C01B 3/28** (2006.01)

**C10B 57/00** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.07.2012** **PCT/EP2012/002877**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.01.2013** **WO13004398**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.07.2012** **E 12743884 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.05.2018** **EP 2729404**

54 Título: **Procedimiento para la preparación en paralelo de hidrógeno y productos que contienen carbono**

30 Prioridad:

**05.07.2011 DE 102011106645**

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

**10.09.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 680 641 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 la preparación en paralelo de hidrógeno y productos que contienen carbono

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación en paralelo de hidrógeno y productos que contienen carbono, en el que se introducen hidrocarburos en un espacio de reacción y se descomponen en presencia de un granulado rico en carbono térmicamente en carbono e hidrógeno y al menos una parte de la energía térmica necesaria para la descomposición de hidrocarburos se proporciona a través de un portador de calor gaseoso, que se genera por fuera del espacio de reacción.

10 El hidrógeno representa un componente clave en el sector de la energía y la química. La demanda mundial de hidrógeno es de 50 millones de t/a. Los campos de aplicación de productos que contienen carbono son múltiples, por ejemplo la demanda mundial de carbón de coque (como agente de reducción en la industria siderúrgica) es uno de los mayores empleos del carbono con alrededor de 1.000 millones de t/a.

15 Las emisiones de CO<sub>2</sub> en Alemania ascendieron en el año 2010 a unos 960 millones de t de CO<sub>2</sub> equivalente. Las industrias química y siderúrgica contribuyen a ello en las mismas proporciones de en total aproximadamente el 10 %. En la industria siderúrgica, la demanda de agentes de reducción, específica e importante para las emisiones de CO<sub>2</sub>, ya se ha reducido a un mínimo mediante el perfeccionamiento consecuente de los procedimientos de producción. Una reducción adicional de la demanda de agentes de reducción mediante la optimización del procedimiento solo puede realizarse de manera condicionada. Lo mismo se aplica para la industria química, cuya intensidad de CO<sub>2</sub> depende esencialmente de la demanda de energía de los procedimientos de producción.

20 Desde los puntos de vista ecológico y económico, existen grandes incentivos en ambos sectores que reducen las emisiones de CO<sub>2</sub> mediante el cambio de la base de materias primas, las tecnologías de generación con bajo contenido de CO<sub>2</sub>, la optimización de la demanda energética y la reutilización del CO<sub>2</sub> relacionado con el procedimiento en productos químicos básicos de gran volumen. Un producto químico básico adecuado es, por ejemplo, hidrógeno.

25 Con respecto a un cambio de la base de materias primas, la dependencia de Alemania y muchos otros países industrializados occidentales de las importaciones de materias primas es esencial. Mientras que la seguridad del suministro con gas natural está asegurada para las próximas décadas en Europa, pronto se alcanzará el máximo en la producción de petróleo. La industria química está haciendo grandes esfuerzos para romper con su dependencia del petróleo.

30 En el caso del carbón de coque especial usado ampliamente en la industria siderúrgica, las coquerías alemanas han dependido en un 100 % de las importaciones desde el cierre de la mina Ost. Como resultado del aumento de la demanda interna en el espacio asiático, el precio del carbón de coque en Alemania ha aumentado en un factor de 4 desde 2004. La industria siderúrgica alemana necesita actualmente unos 10 millones de t de coque al año, de las cuales 4 millones tienen que importarse debido a la falta de capacidad de coquización. El coque producido en Alemania se produce mediante la mezcla de adición de portadores de carbono probados al carbón de coque.

35 Según el estado de la técnica, el coque se obtiene del carbón de coque en hornos de coque mediante destilación en seco. Para impedir que el coque que sale del horno de coque al rojo vivo se queme, debe extinguirse rápidamente. En este sentido se usan procedimientos de enfriamiento en seco o húmedo, que son costosos y/o están asociados con la liberación de cantidades significativas de contaminantes.

40 Para el uso en el procedimiento de alto horno, el coque debe cumplir altos requisitos de calidad en términos de composición, resistencia, reactividad y tamaño de grano. Como agente de reducción sustituto para el coque se ha soplado polvo de carbón cada vez más en los altos hornos desde mediados de los años 80, y el consumo de este carbón soplado en Alemania asciende en el año 2011 a unos 3,8 millones de t.

45 El reformado al vapor se usa actualmente para la obtención industrial de hidrógeno molecular. Para la obtención de 100 kg de hidrógeno con el empleo del reformado al vapor se producen 1080 kg de CO<sub>2</sub>. Utilizando pirólisis de gas natural, solo se liberan únicamente 694 kg de CO<sub>2</sub>, adicionalmente se producen 395 kg de coque, que junto con la energía térmica necesaria tiene una aportación de CO<sub>2</sub> de 207 kg. Si las emisiones para coque y energía térmica se consideran constantes con 207 kg, para la producción de hidrógeno quedan solo 487 kg. Como resultado, la emisión de CO<sub>2</sub> para 100 kg de hidrógeno en el estado de la técnica es de aproximadamente 11 kg de CO<sub>2</sub>/kgH<sub>2</sub>, en una pirólisis de gas natural esta podría ascender solo a 5 kg de CO<sub>2</sub>/kgH<sub>2</sub>.

50 La descomposición térmica de hidrocarburos se efectúa a altas temperaturas en el intervalo de 800 y 1600 °C; en el caso de procedimientos de plasma incluso por encima. Debido al equilibrio termodinámico y a la cinética de reacción, se requieren especialmente para compuestos saturados, en particular para metano, estas altas temperaturas para conseguir en un tiempo aceptablemente corto (milisegundos a segundos) tasas de conversión suficientemente altas de más del 50 %.

55 Para conseguir estas altas temperaturas en procedimientos de pirólisis y en la producción de coque existen en el estado de la técnica diferentes soluciones: En los documentos US 2.389.636, US 2.600.07, US 5.486.216 y en el

documento US 6.670.058 se describe el uso del relleno sólido como portador térmico. En los documentos DE 600 16 59 T, US 3.264.210 y CA 2 345 950 se usan de manera diferente en procedimientos oxidativos como fuente de calor. En los documentos US 2.799.640, US 3.259.565 y DE 1 266 273 se emplea una fuente de calor eléctrica, además se describe en el documento DE 692 08 686 T el empleo de una antorcha de plasma.

5 La siguiente es una visión general del estado de la técnica en detalle:

En el documento US 2.389.636 se describe la división de hidrocarburos en un relleno precalentado. El relleno se compone de materiales cerámicos o metálicos y se calienta antes de la entrada en la zona de reacción en una cámara separada. A este respecto se exponen las partículas portadoras cargadas con carbón mediante el empleo previo en la cámara de reacción a una corriente de aire caliente. El calor liberado por la combustión del carbono se almacena en las partículas portadoras. No se obtiene, en consecuencia, ningún producto que contiene carbono. Se describe un modo de aplicación continuo en un lecho fluidizado; la recuperación de calor se denomina como objetivo de este modo de aplicación.

10 En el documento US 2.600.078 se describe la producción de partículas de coque de tamaño de grano definido en un lecho móvil. El sustrato de carbono se conduce en círculo, es decir se precalienta, se introduce en el reactor y tras la reacción se esclusa hacia fuera del reactor, hasta que presenta el tamaño deseado. El revestimiento de las partículas de carbono tiene lugar en la fase líquida. La obtención de hidrógeno como producto no se desvela.

15 En el documento US 5.486.216 se enseña a introducir el coque caliente generado en un horno de coque en un horno de cuba. El coque, que pasa a través del horno de cuba como lecho móvil de arriba a abajo, se atraviesa a contracorriente por una mezcla de gas que se compone de metano y nitrógeno, calentándose metano hasta su temperatura de descomposición y descomponiéndose en una reacción endotérmica en hidrógeno y carbono. El carbono formado se deposita sobre el coque usado y mejora su estructura, de modo que puede usarse de manera ventajosa en el alto horno. La energía necesaria para la descomposición de metano endotérmica se extrae del coque caliente, el cual se enfría de este modo. El coque enfriado, que se extrae del horno de cuba hacia abajo, se sustituye por coque caliente, que se introduce en la zona superior del horno de cuba.

20 En el documento US 6.670.058 se describe una pirólisis de hidrocarburos en un reactor de lecho fluidizado. En una cámara de combustión externa se lleva a cabo una combustión parcial del carbono descargado y de los combustibles líquidos y las partículas de carbono calientes se reconducen a la cámara de reacción como portador de calor. En la cámara de reacción no está prevista ninguna fuente de calor adicional; además, no se describe ninguna integración de calor. Se desvela una recirculación de los hidrocarburos incompletamente convertidos como precursores del catalizador.

25 Esto se puede obtener y separar mediante un relleno precalentado (por unidad cuantitativa de coque), se determina principalmente mediante la energía del coque caliente que puede usarse para la descomposición del metano. Dado que la energía que puede usarse, por ejemplo mediante el aumento de la temperatura de uso del coque/del relleno, no puede aumentarse de manera discrecional, no es posible separar una cantidad de carbono discrecional. De acuerdo con el documento US 5.486.216 puede separarse únicamente una cantidad de carbono de hasta el 5 % de la cantidad de coque usado. No obstante, esta cantidad relativamente baja no es siempre suficiente para procesar coque de cualquier calidad, por ejemplo para un uso en un alto horno.

30 La desventaja del calentamiento externo del relleno sólido y su uso como portador de calor es el difícil manejo de sólidos calientes. A temperaturas de más de 1000 °C se originan de manera reforzada efectos de superficie en la zona de adhesión,

aglomeración y abrasión, que dificultan, por ejemplo, un esclusado hacia dentro o hacia fuera en un reactor.

35 En el documento DE 600 16 59 T se describe un procedimiento para la pirólisis de hidrocarburos, en el que se usa una parte de la corriente de hidrocarburo para poner a disposición la energía para la pirólisis. En este sentido se lleva a cabo la pirólisis en un espacio de reacción, que es atravesado en dirección de flujo por tubos porosos. A través de estos fluye el agente de oxidación, aire u oxígeno. A través de la pared porosa penetra, a este respecto, el agente de oxidación en perpendicular a la corriente de hidrocarburo en el espacio de reacción. De este modo se configura en las proximidades de la pared porosa una capa de llama delgada, que suministra la energía para la pirólisis al espacio de reacción. No se describen ni el empleo de un portador de carbono ni la producción de un producto de carbono.

40 El documento US 3.264.210 describe la producción de coque e hidrógeno como productos secundarios, empleándose el hidrógeno en el procedimiento como combustible. El correspondiente reactor se compone de dos zonas. En la primera zona, la pirólisis tiene lugar en un lecho turbulento mediante el empleo de carbono como precursor/portador. La transmisión de calor del quemador al reactor de pirólisis se efectúa de manera convectiva y por radiación. En la segunda zona se formula el coque producido en un pozo para obtener el tamaño exigido.

45 Es desventajoso en el empleo directo de procedimientos oxidativos la introducción de sustancias extrañas en la zona de reacción y, en consecuencia, la contaminación de los productos. Además, existe el peligro de que el carbono se queme involuntariamente o que también se queme la corriente de educto. En el caso de una transferencia de calor indirecta de los procedimientos de combustión a la zona de reacción serían necesarias en el caso de altas

temperaturas requeridas grandes superficies de transferencia. Una realización de tales superficies de transferencia grandes mediante, por ejemplo, elementos empotrados en el reactor, no obstante, es problemática para una reacción en un lecho móvil o capa turbulenta, entre otros debido a la obstrucción de la superficie atravesada así como a la carga mecánica de los elementos empotrados.

5 Para evitar las desventajas del empleo de un procedimiento oxidativo como fuente de energía y las desventajas que conlleva una manipulación de sólidos calientes, se propuso el empleo de fuentes de energía eléctricas: El documento US 2.799.640 describe la activación de la descomposición de hidrocarburos como reacción en fase gaseosa o gas/sólido mediante descargas eléctricas entre las partículas de un lecho fluidizado. Como material a granel o material turbulento se describe el uso de carbono.

10 El documento US 3.259.565 describe la división de hidrocarburos pesados hasta dar hidrocarburos ligeros, hidrógeno y carbono en un lecho fluidizado de carbono. Se describe un abastecimiento de calor eléctrico de la división con el lecho fluidizado como calentamiento por resistencia. Además, se desvela el retorno de los aglomerados de coque y un intercambio de calor a contracorriente con la corriente de producto gaseosa por encima de la zona de reacción. Por debajo de la zona de reacción se efectúa un intercambio de calor entre los aglomerados  
15 de carbono cultivados y el gas suministrado.

El documento DE 1 266 273 describe una descomposición de hidrocarburos en hidrógeno y coque, presentando el coque una pureza y resistencia elevadas. El calentamiento de la reacción se lleva a cabo de manera eléctricamente resistiva usándose el lecho de carbono, que está descrito como lecho móvil o lecho turbulento, como resistencia. Además, se describe una integración de calor mediante guía a contracorriente entre corriente de sólido y de gas.

20 Además, el documento DE 2 420 579 describe el calentamiento inductivo de un lecho de coque.

En el documento DE 692 08 686 T2 se describe un reactor de plasma como zona de reacción para una pirólisis de hidrocarburos. Un sustrato de carbono precalentado se inyecta en la llama de una antorcha de plasma. La zona de mezcla forma al mismo tiempo la zona de reacción principal. La conversión se completa en un intervalo de tiempo de permanencia aguas abajo. El hidrógeno se suministra parcialmente a la antorcha de plasma, con lo que se realiza  
25 una integración de calor parcial. Además de hidrógeno se obtiene hollín como producto. El hollín se genera de manera homogénea como partículas primarias, no se describe ningún uso de un sustrato.

En el documento CA 2 345 950 se describe la pirólisis de metano en polvo de carbono. Tras el cultivo del carbono hasta un tamaño determinado, este se elimina mecánicamente. Se describe que el suministro de calor puede efectuarse eléctricamente o a través de gases de combustión, lamentablemente no se desvelan detalles sobre el  
30 diseño del aporte de calor. Una integración de calor es posible tanto a través de las corrientes de gas como mediante intercambio de calor a contracorriente entre corriente de gas y de sólido.

No obstante, la desventaja de los procedimientos eléctricos descritos es que presentan altos costes de operación e inversión. Tampoco está claro si puede realizarse un calentamiento uniforme de la zona de reacción también a escala industrial mediante un procedimiento eléctrico.

35 Debido a las desventajas mencionadas, no ha podido desarrollarse hasta ahora ninguna producción a gran escala de los productos secundarios hidrógeno y carbono a base de hidrocarburos sobre la base del estado de la técnica.

Actualmente, los procedimientos oxidativos directos se emplean como fuente de energía para descomposiciones de hidrocarburos a gran escala, por ejemplo para la producción de gas de síntesis u hollín (Reimert, R., Marschner, F., Renner, H.-J., Boll, W., Supp, E., Brejc, M., Liebner, W. and Schaub, G. 2011. Gas Production, 2. Processes. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry). Para lograr las altas temperaturas deseadas y un calentamiento y modo de aplicación fiable de la reacción tendría que haberse aceptado hasta ahora un cierto grado de  
40 contaminación extraña por los gases de combustión o el riesgo de quemar los eductos y/o productos.

El objeto de la presente invención es, por tanto, indicar un procedimiento para la producción de los dos productos valiosos hidrógeno y carbono, que puede realizarse a escala industrial con alto rendimiento. Además, el objetivo de  
45 la presente invención es proporcionar un hidrógeno con una huella de CO<sub>2</sub> baja para la industria química y para una movilidad que se desarrolla y en paralelo reutilizar materialmente el carbono. Un objetivo adicional de la presente invención es producir un carbono con alta pureza, que puede usarse, por ejemplo, como carbón de inyección, como sustituto del carbón de coque o incluso como coque de alto horno en la industria siderúrgica. Un objetivo adicional de la invención es poder controlar la cantidad de carbono que se forma, la cual se almacena sobre el granulado que  
50 contiene carbono, en un amplio intervalo.

El objetivo planteado se soluciona de acuerdo con la invención con un procedimiento para la preparación en paralelo de hidrógeno y uno o varios productos que contienen carbono, en el que se introducen hidrocarburos en un espacio de reacción y se descomponen en presencia de un granulado rico en carbono térmicamente en carbono e hidrógeno, que está caracterizado porque al menos una parte de la energía térmica necesaria para la descomposición de  
55 hidrocarburos se proporciona a través de uno o varios portadores de calor gaseosos, generándose la energía térmica por fuera del espacio de reacción e incorporándose a continuación el portador de calor gaseoso calentado así en el espacio de reacción, siendo inerte el portador de calor gaseoso para la reacción de descomposición de

hidrocarburos y/o representando un producto de esta reacción de hidrocarburos y emitiendo en el espacio de reacción el portador de calor gaseoso su calor al o a los reactantes.

De manera ventajosa, al menos el 50 % de la energía térmica necesaria para la descomposición de hidrocarburos y para el intercambio de calor se proporciona a través de portadores de calor gaseosos, con preferencia más del 80 %, en particular más del 90 %. Pueden usarse, además, otras fuentes de energía conocidas por el estado de la técnica. Se prefiere una combinación con calentamiento por resistencia eléctrica, calentamiento por inducción eléctrica o calentamiento por radiación.

Por un granulado que contiene carbono se entiende en la presente invención un material que se compone de manera ventajosa de granos sólidos, que presentan al menos el 50 % en peso, con preferencia al menos el 80 % en peso, en particular al menos el 90 % en peso de carbono. El granulado que contiene carbono presenta de manera ventajosa una granulación, es decir, un diámetro de equivalencia, que puede determinarse mediante tamizado con un tamaño de malla determinado, de 0,5 a 100 mm, con preferencia de 1 a 80 mm. El granulado que contiene carbono tiene de manera ventajosa forma esférica. En el procedimiento de acuerdo con la invención pueden usarse múltiples granulados diferentes que contienen carbono. Un granulado de este tipo puede componerse, por ejemplo, de carbón, coque, coque menudo y/o mezclas de los mismos. El coque menudo presenta, por regla general, una granulación de menos de 20 mm. Además, el granulado que contiene carbono puede contener del 0 al 15 % en peso referido a la masa total del granulado, con preferencia del 0 al 5 % en peso, de metal, óxido de metal y/o cerámica. Con especial preferencia se usan granulados que comprenden coque menudo y/o coque de baja calidad, es decir, no directamente adecuado para el procedimiento de fundición, coque de coquería a base de lignito o hulla y/o coque obtenido a partir de la biomasa.

El coque menudo no es adecuado debido a su pequeña granulación para el uso directo en el alto horno. El tamaño de grano del coque de alto horno asciende a entre 35 mm y 80 mm, con preferencia a entre 50 mm y 60 mm. Debido a estos tamaños se garantiza la permeabilidad requerida de la carga de coque para el aire de combustión y para la masa fundida en un alto horno.

De manera ventajosa se usa la cantidad de 5 a 10 veces de masa de sólido del granulado que contiene carbono en comparación con la masa de hidrógeno producida, con preferencia la cantidad de 6 a 8 veces.

El carbono formado mediante la reacción de descomposición de acuerdo con la invención se almacena de manera ventajosa en al menos el 90 % en peso referido a la masa total del carbono formado, con preferencia al menos el 95 % en peso, del granulado que contiene carbono.

Por un producto que contiene carbono debe entenderse en la presente invención un producto que se compone de manera ventajosa en al menos el 90 % en peso, con preferencia 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. El producto que contiene carbono presenta de manera ventajosa menos del 5 % en peso, con preferencia menos del 1 % en peso, de manera especialmente preferente menos del 0,1 % en peso, referido a la masa total del producto que contiene carbono, de ceniza. El producto que contiene carbono presenta de manera ventajosa menos del 5 % en peso, con preferencia menos del 1 % en peso, de manera especialmente preferente menos del 0,1 % en peso referido a la masa total del producto que contiene carbono, de alcalis, en particular óxido e hidróxido de los metales alcali y alcalinotérreos, compuestos que contengan azufre y/o fósforo. Estos productos que contienen carbono pueden usarse, por ejemplo, en la industria siderúrgica como carbón de inyección, como aditivo de carbón de coque o como coque de alto horno.

De manera ventajosa, mediante el procedimiento de acuerdo con la invención se separa al menos el 5 % en peso, referido a la masa total original del granulado, de carbono sobre el granulado usado que contiene carbono, con preferencia 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 usado que contiene carbono puede aumentarse de manera ventajosa mediante el procedimiento de acuerdo con la invención en del 5 % en peso al 50 % en peso referido a la masa total original del granulado, con preferencia en del 10 % en peso al 45 % en peso, de manera especialmente preferente en del 20 al 30 % en peso.

Un diseño preferente del procedimiento de acuerdo con la invención prevé que la energía térmica requerida para el portador de calor gaseoso y por tanto para la descomposición de hidrocarburos se genere mediante oxidación u oxidación parcial de un combustible, que comprende hidrocarburos e/o hidrógeno. El hidrógeno puede componerse, por ejemplo, del hidrógeno obtenido durante la descomposición de hidrocarburos, que se extrae del espacio de reacción y dado el caso, tras una posible depuración (por ejemplo, desempolvado) se introduce en el quemador. Como agente de oxidación se emplean preferentemente aire y/o aire enriquecido con oxígeno y/o oxígeno técnicamente más puro. oxidación u oxidación parcial se llevan a cabo por fuera del espacio de reacción, para lo que se mezcla el combustible con un agente de oxidación y se hace reaccionar. El gas caliente originado tiene de manera ventajosa temperaturas en el intervalo de 800 a 2200 °C, con preferencia de 1000 a 1800 °C. El gas caliente originado se usa a continuación o bien para calentar un portador de calor inerte gaseoso para la reacción de hidrocarburos y/o un portador de calor, que representa un producto de esta reacción de hidrocarburos, que se introduce a continuación en el espacio de reacción y se guía mediante el granulado que contiene carbono, liberando

una parte de su calor perceptible hacia el granulado que contiene carbono y/o los hidrocarburos que van a descomponerse. Como portador de calor inerte gaseoso para la reacción de hidrocarburos se emplea de manera ventajosa nitrógeno; como portador de calor, que representa un producto de esta reacción de hidrocarburos se emplea con preferencia hidrógeno.

- 5 De manera ventajosa se lleva a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención sin el empleo de un agente de oxidación en el espacio de reacción.

Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención puede suministrarse mediante la introducción del portador de calor gaseoso una densidad de corriente térmica de más de 100 kW/m<sup>3</sup>, con preferencia de más de 500 kW/m<sup>3</sup>, de manera especialmente preferente de más de 1000 kW/m<sup>3</sup>, referido al volumen de lecho de la zona de reacción (potencia calorífica relacionada con el volumen).

En otro diseño se genera el portador de calor gaseoso con ayuda de un equipo de calentamiento eléctrico dispuesto por fuera del espacio de reacción, a través del que se guía una corriente de gas y se calienta a este respecto con ayuda de un arco eléctrico antes de introducirse con una temperatura entre 2000 y 5000 °C, con preferencia entre 3500 y 4000 °C en el espacio de reacción o sirve para calentar un portador de calor gaseoso, que es inerte para la reacción de descomposición de hidrocarburos y/o representa un producto de esta reacción de hidrocarburos. El portador de calor calentado así se introduce después en el espacio de reacción. En el espacio de reacción, el portador de calor gaseoso emite su calor al o a los reactantes. La corriente de gas puede componerse, por ejemplo, de hidrógeno obtenido durante la descomposición de hidrocarburos, que se extrae del espacio de reacción y, tras una posible depuración (por ejemplo, desempolvado), se introduce en el equipo de calentamiento eléctrico y se ioniza al menos parcialmente.

La emisión de CO<sub>2</sub> se sitúa en el procedimiento de acuerdo con la invención para 100 kg de hidrógeno de manera ventajosa en menos de 10 kg de CO<sub>2</sub>/kgH<sub>2</sub>, con preferencia en menos de 8 kg de CO<sub>2</sub>/kgH<sub>2</sub>, en particular en menos de 6 kg de CO<sub>2</sub>/kgH<sub>2</sub>.

La energía proporcionada del procedimiento de acuerdo con la invención asciende por mol de metano convertido de manera ventajosa a menos de 500 kJ, con preferencia a menos de 400 kJ, de manera especialmente preferente a menos de 250 kJ, en particular a menos de 150 kJ.

La reacción de descomposición térmica de acuerdo con la invención de hidrocarburos se lleva a cabo de manera ventajosa a una temperatura media en la zona de reacción de 800 a 1600 °C, con preferencia entre 1100 y 1400 °C.

La reacción de descomposición térmica de acuerdo con la invención de hidrocarburos se lleva a cabo de manera ventajosa a presión atmosférica hasta una presión de 50 bar.

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

La corriente volumétrica de hidrógeno del procedimiento de acuerdo con la invención se sitúa típicamente entre 1000 y 50000 Ncm/h, con preferencia entre 10000 y 30000 Ncm/h, en particular entre 15000 y 25000 Ncm/h.

La relación de corriente másica entre el gas de hidrocarburo y el granulado que contiene carbono está de manera ventajosa entre 1,5 y 3, con preferencia entre 1,8 y 2,5.

El espacio de reacción presenta de manera ventajosa un corte transversal cilíndrico y su volumen completo es accesible tanto para las corrientes de reacción sólidas y gaseosas como para el portador de calor gaseoso.

Preferentemente se guía el granulado que contiene carbono como lecho móvil a través del espacio de reacción, conduciéndose los hidrocarburos descompuestos de manera conveniente a contracorriente hacia el granulado. El espacio de reacción está realizado para ello de manera razonable como pozo perpendicular, de modo que el movimiento del lecho móvil ocurre únicamente bajo el efecto de la gravedad. El lecho móvil puede atravesarse de manera ventajosa homogéneamente y uniformemente. El granulado que contiene carbono puede guiarse, no obstante, también como lecho turbulento a través del espacio de reacción. Ambas variantes permiten un modo de operación continuo o casi continuo.

Si se guía el granulado que contiene carbono como lecho móvil a través del espacio de reacción, un diseño especialmente preferente del procedimiento de acuerdo con la invención prevé que el granulado se introduzca con temperatura ambiente en el espacio de reacción, se calienta ahí en primer lugar hasta una temperatura máxima y a continuación vuelva a enfriarse, situándose la temperatura máxima entre 800 y 1600 °C, con preferencia entre 1100 y 1400 °C. El enfriamiento puede llevarse a cabo de manera ventajosa hasta como máximo 500 K, con preferencia hasta como máximo 300 K, de manera especialmente preferente hasta como máximo 50 K por encima de la temperatura ambiente, de modo que no es necesario un enfriamiento o eliminación del coque extraído del espacio de reacción. Para configurar y conservar el perfil de temperatura descrito se propone introducir un gas, que contiene preferentemente hidrocarburos que van a sustituirse, con temperatura ambiente en el espacio de reacción y guiarlo a

contracorriente a través del lecho móvil. En su tramo a través del espacio de reacción, el gas intercambia calor con el lecho móvil, calentándose el gas hasta la temperatura de descomposición de los hidrocarburos y enfriándose el lecho móvil al mismo tiempo. Durante la descomposición de hidrógeno caliente generado se guía junto con componentes del gas no reaccionado adicionalmente a contracorriente a través del lecho móvil y se enfría en el intercambio directo de calor con este, de modo que una mezcla de gases que contiene hidrógeno puede extraerse del espacio de reacción con una temperatura en las proximidades de la temperatura ambiente. Se aporta energía térmica necesaria para la descomposición de hidrocarburos por el portador de calor gaseoso en particular en puntos del espacio de reacción en los que se descomponen hidrocarburos. No obstante, la generación y/o el aporte de energía térmica en otros puntos del espacio de reacción no debe eliminarse.

La mezcla de gases que contiene hidrógeno generado de acuerdo con la invención se somete preferentemente a una depuración y se separa en una fracción que se compone de hidrógeno técnicamente puro así como una corriente residual que contiene hidrógeno e hidrocarburos. La corriente residual se reconduce de manera ventajosa al menos parcialmente como reciclado hacia el espacio de reacción para aumentar el rendimiento del hidrógeno mediante la descomposición de los hidrocarburos contenidos. Otra parte de la corriente residual se suministra de manera ventajosa a un quemador y sirve, por tanto, como combustible para la oxidación, que proporciona de manera ventajosa el calor térmico necesario para los portadores de calor gaseoso y, por tanto, para la reacción de descomposición.

Mediante el empleo de hidrógeno como portador de calor gaseoso puede extraerse, por ejemplo, una parte del hidrógeno técnicamente puro de la corriente de producto para calentarlo con ayuda de los gases calientes generados en el quemador, por ejemplo en un intercambiador de calor, y luego añadirse (de nuevo) a la zona de reacción.

Los granos, de los que se compone el producto que contiene carbono extraído del espacio de reacción, se dispersan en su tamaño de grano y en su densidad, de modo que es posible solo parcialmente un empleo directo del producto que contiene carbono por ejemplo como coque de alto horno. De manera ventajosa, un coque de alto horno presenta un tamaño de grano de entre 35 y 80 mm y una densidad entre  $0,9 \text{ g/cm}^3$  y  $1,1 \text{ g/cm}^3$ . De acuerdo con la invención está previsto, por tanto, clasificar el producto que contiene carbono extraído del espacio de reacción mediante tamizado y/o selección. Los granos que se sitúan dentro de la especificación exigida se descargan como producto. Los granos cuyo diámetro es demasiado pequeño o su densidad es demasiado baja o demasiado alta para el fin de uso pretendido se suministran preferentemente de nuevo al mismo espacio de reacción o a uno operado en paralelo. Los granos con diámetros demasiado grandes se rompen antes de ser devueltos y la fracción fina se devuelve.

En principio pueden introducirse todos los hidrocarburos en el espacio de reacción y descomponerse, prefiriéndose no obstante hidrocarburos ligeros, por ejemplo metano, etano, propano, butano. Un diseño especialmente preferente del procedimiento de acuerdo con la invención prevé que gas natural, situándose en el gas natural la proporción de metano típicamente entre el 75 y el 99 % de la fracción molar en función del yacimiento de gas natural, se introduzca en el espacio de reacción y se descomponga metano en hidrógeno y carbono.

Para generar un producto de hidrógeno de alta pureza puede ser necesario purificar corrientes de materia que se introducen en el espacio de reacción de sustancias que no son deseadas ni siquiera en el producto de hidrógeno o que pueden convertirse en sustancias indeseadas en la cámara de reacción. Adicionalmente o como alternativa pueden separarse sustancias indeseadas también de gases extraídos del espacio de reacción. A las sustancias indeseadas pertenecen, por ejemplo, compuestos de azufre, compuestos aromáticos de uno o varios anillos, tales como por ejemplo benceno, tolueno, xilol y/o naftalina, así como otros hidrocarburos, que pueden estar contenidos, entre otros, en gas natural.

Un diseño del procedimiento de acuerdo con la invención prevé que un gas que se origina en un procedimiento se conduzca para la depuración a través de un lecho de coque y a este respecto se libere de sustancias, que no son deseadas ni siquiera en el producto de hidrógeno o que pueden convertirse en sustancias indeseadas en la cámara de reacción. Dependiendo de su calidad, el coque cargado con sustancias indeseadas durante la depuración de gases puede eliminarse por combustión o suministrarse como inserto a una coquería.

Comparado con el estado de la técnica en el campo de la producción de coque, el procedimiento de acuerdo con la invención ofrece la posibilidad de generar en un aparato cerrado coque de alta calidad sin un enfriamiento de coque costoso y/o perjudicial para el medio ambiente. Como ventaja en comparación con el estado de la técnica puede verse que el procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo sin el uso de carbón coquizable, cuyos precios aumentarán considerablemente en un futuro previsible.

Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención puede controlarse la cantidad de carbono generada mediante el aporte de calor de acuerdo con la invención, fácilmente regulable y que se hace reaccionar rápidamente en el reactor en un gran intervalo, que es en gran medida independiente de la cantidad usada de granulado que contiene carbono. En particular, el procedimiento de acuerdo con la invención permite aumentar significativamente la cantidad específica del carbono depositado sobre el granulado en comparación con el estado de la técnica.

Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención pueden producirse a gran escala los productos secundarios

hidrógeno y carbono entre otros mediante la recuperación de calor integrada, el volumen del reactor no estructurado y el uso de un portador de calor gaseoso, además estos productos presentan una huella de CO<sub>2</sub> baja.

El uso del CO<sub>2</sub> como materia prima química para una producción en serie requiere la activación, por ejemplo para el gas de síntesis mediante un agente reductor lo más neutro posible desde el punto de vista climático. La facilitación de hidrógeno mediante un procedimiento con poco CO<sub>2</sub> y económico representa la clave para ello. Mediante este hidrógeno, una activación de CO<sub>2</sub> mediante la reacción por desplazamiento de agua-gas inversa (RWGS) puede reutilizar suficiente CO<sub>2</sub> como para abrir potenciales significativos de ahorro de CO<sub>2</sub>.

A continuación debe explicarse en más detalle la invención mediante un ejemplo de realización representado esquemáticamente en la Figura 1.

La Figura 1 muestra una variante del procedimiento de acuerdo con la invención, en la que el coque de alto horno se obtiene en un procedimiento continuo con la ayuda de un portador de calor gaseoso.

A través del suministro 1 se introduce un granulado que contiene carbono, que se trata de, por ejemplo, coque menudo, con temperatura ambiente desde arriba en el espacio de reacción R, a través del que a continuación con el efecto de la fuerza de gravedad se guía en un lecho móvil W hacia abajo. Un gas 2 que contiene hidrocarburos, que se trata de preferentemente gas natural, se conduce al mismo tiempo desde abajo al interior del espacio de reacción R y a contracorriente se guía a través del lecho móvil W hacia arriba. El gas 2, que durante su entrada en el espacio de reacción R presenta temperatura ambiente, se calienta en su tramo hacia arriba en el intercambio de calor directo con el lecho móvil W hasta la temperatura de descomposición de los hidrocarburos, que en estas condiciones se descomponen en una reacción endotérmica en hidrógeno y carbono. El carbono formado en este caso se almacena en más del 95 % en peso en los granos que contienen carbono del lecho móvil W, por lo que se mejora su calidad. Junto con hidrocarburos no convertidos o convertidos solo en parte, el hidrógeno caliente formado sigue fluyendo hacia arriba, enfriándose en el intercambio directo de calor con el lecho móvil W, de modo que a través del conducto 3 puede extraerse una mezcla de gases que contiene hidrógeno con una temperatura e introducirse en el equipo de separación T, que se sitúa por encima de la temperatura ambiente, aunque al menos 500 K por debajo de la temperatura de reacción. La mezcla de gases 3 que contiene hidrógeno se separa en el equipo de separación T en una fracción 4 que se compone de hidrógeno técnicamente puro y un hidrógeno, así como corriente residual 9 que contiene hidrocarburos. A partir de una parte de la corriente residual 9 obtenida se genera en un quemador mediante el suministro de un agente de oxidación 11 un gas 5 caliente, de modo que emite su calor a una parte de la fracción de hidrógeno 4 técnicamente pura con el uso de un intercambiador de calor WT. El resto 10 de la fracción de hidrógeno técnicamente pura se libera como producto de hidrógeno. La otra parte de la corriente residual 9 se reconduce para aumentar el rendimiento del hidrógeno como reciclado hacia el espacio de reacción R. La parte calentada de la fracción de hidrógeno se introduce en el espacio de reacción R y proporciona ahí la mayor parte de la energía necesaria para la descomposición de hidrocarburos. En el extremo inferior del espacio de reacción R se extrae granulado 6 casi a temperatura ambiente, que puede usarse, por ejemplo, como coque de alto horno o como aditivo de coquería debido a los depósitos de carbono. Los constituyentes del granulado 6, que no cumplen los requisitos de calidad porque presentan un diámetro demasiado grande (> 80 mm) o demasiado pequeño (< 35 mm) o por ejemplo una resistencia demasiado baja (resistencia de tambor 140 para coque de alto horno > 40 % de acuerdo con ISO/FDIS 18894:2003), se separan en el equipo de separación S mediante tamizado y/o selección y se reconducen al espacio de reacción R después de una posible molienda a través del conducto 7. En el caso del resto 8 que queda se trata de coques de alto horno que se entrega como producto de alto valor.



## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación en paralelo de hidrógeno y uno o varios productos que contienen carbono, en el que se introducen hidrocarburos en un espacio de reacción y se descomponen en presencia de un granulado rico en carbono térmicamente en carbono e hidrógeno, **caracterizado porque** al menos una parte de la energía térmica necesaria para la descomposición de hidrocarburos se proporciona a través de uno o varios portadores de calor gaseosos, generándose la energía térmica por fuera del espacio de reacción e incorporándose a continuación el portador de calor gaseoso así calentado al espacio de reacción, siendo inerte el portador de calor gaseoso para la reacción de descomposición de hidrocarburos y/o representando un producto de esta reacción de hidrocarburos y emitiendo en el espacio de reacción el portador de calor gaseoso su calor al o a los reactantes.
- 5 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el portador de calor gaseoso e inerte para la reacción de hidrocarburos y/o el portador de calor que representa un producto de esta reacción de hidrocarburos se calienta mediante gas caliente, que se genera mediante oxidación u oxidación parcial de hidrocarburos y/o hidrógeno, para lo que se usan aire y/o aire enriquecido con oxígeno y/u oxígeno técnicamente puro como agente de oxidación.
- 10 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** se emplean hidrógeno y/o nitrógeno como portador de calor gaseoso.
4. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** al menos el 50 % de la energía térmica necesaria para la descomposición de hidrocarburos y la recuperación de calor se proporciona a través de portadores de calor gaseosos.
- 20 5. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el granulado que contiene carbono presenta al menos el 80 % en peso de carbono y una granulación de 0,1 a 100 mm.
6. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el granulado que contiene carbono se conduce como lecho móvil o turbulento de manera continua a través del espacio de reacción.
- 25 7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado porque** se conduce hidrógeno formado durante la descomposición de hidrocarburos a contracorriente a través del lecho móvil y se enfría en un intercambio de calor directo con este.
8. Procedimiento según las reivindicaciones 6 o 7, **caracterizado porque** los hidrocarburos se introducen con temperatura ambiente en el espacio de reacción y se conducen a contracorriente a través del lecho móvil.
- 30 9. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** una parte del granulado que contiene carbono extraído del espacio de reacción se reconduce de nuevo hacia la espacio de reacción.
10. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** el granulado rico en carbono comprende coque menudo y/o coque de coquería de bajo valor a base de lignito o hulla y/o coque obtenido a partir de biomasa.

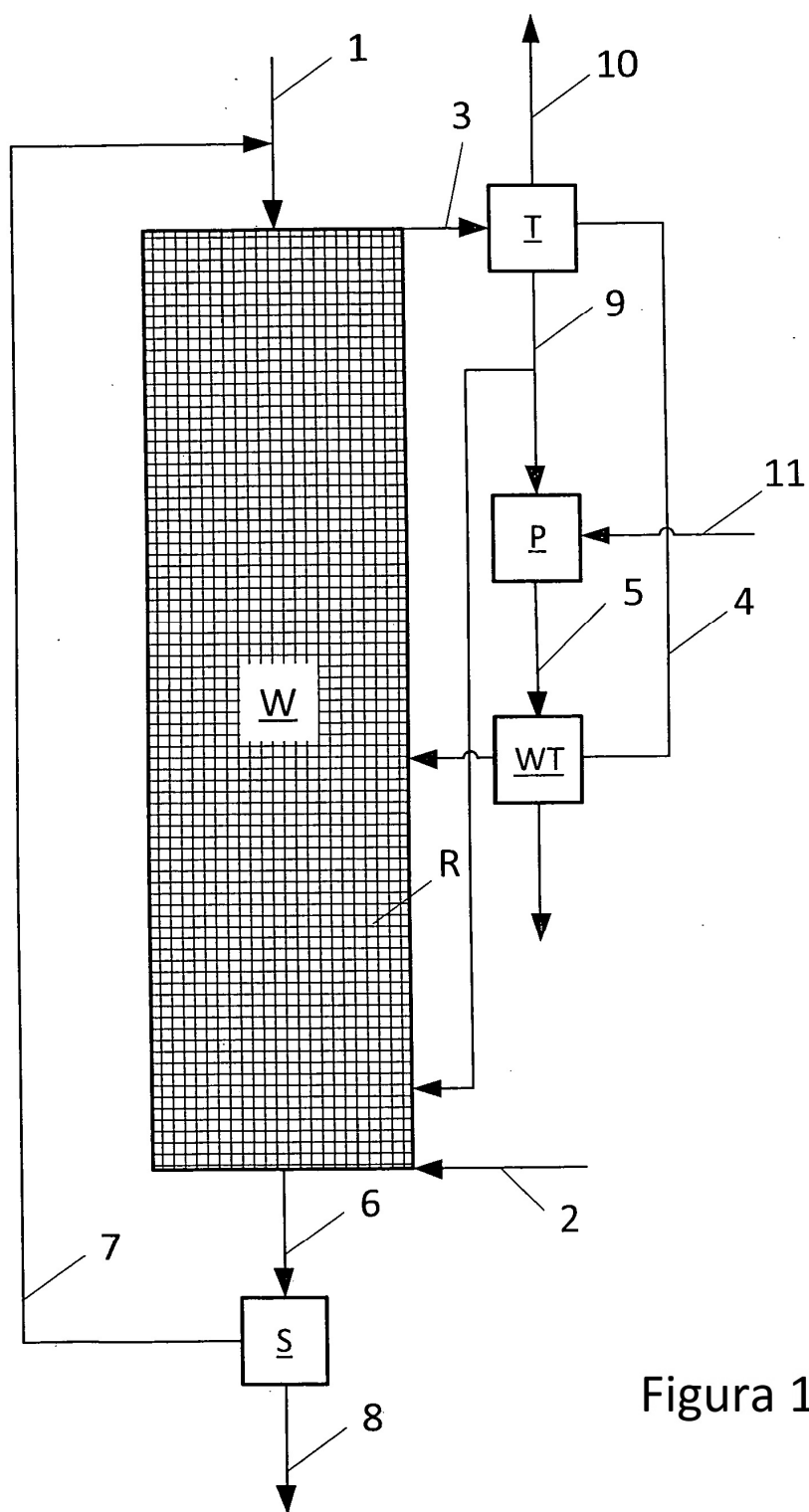


Figura 1