

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 710 851**

51 Int. Cl.:

C01B 3/58 (2006.01)

C10K 1/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.09.2011 E 11179907 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2018 EP 2565155**

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

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.04.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SIMELL, PEKKA;
KURKELA, ESA;
HILTUNEN, ILKKA;
TOPPINEN, SAMI y
EILOS, ISTO**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 710 851 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método para reformar gas de gasificación

5 La presente invención se refiere a un método para reformar el gas de gasificación de acuerdo con el preámbulo de la reivindicación 1.

De acuerdo con un método del presente tipo, con el fin de descomponer las impurezas orgánicas que están presentes en el gas de gasificación, el gas se pone en contacto con un catalizador metálico en un reformador en presencia de un agente oxidante.

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

20 Los problemas con la gasificación son las grandes variaciones en la composición del gas y el porcentaje de impurezas. Es posible purificar el gas de gasificación de manera eficiente a partir de impurezas alquitranadas y amoníaco que están contenidos en él mediante el uso de catalizadores a alta temperatura. Ejemplos de catalizadores que son adecuados para descomponer el alquitrán son los catalizadores de níquel y las dolomitas, cuyas temperaturas de funcionamiento son, como mínimo, de 800-900 °C. Con respecto a la tecnología conocida, los investigadores se refieren a la publicación de Simell, P: Catalytic hot gas cleaning of gasification gas. Publicaciones VTT n.º 330, Espoo 1997.

30 Un catalizador de zirconio (consúltese la patente de FI n.º 110691), que ha sido desarrollado por el Centro de Investigación Técnica VTT de Finlandia, también funciona eficientemente en la descomposición de alquitranes, especialmente hidrocarburos más pesados. Además, el catalizador de zirconio permite el uso de un intervalo de temperatura considerablemente más amplio que el de un catalizador de níquel, es decir, un intervalo de temperatura de 600 a 900 °C.

35 En particular, cuando se usan catalizadores de níquel, la alta temperatura requerida presenta un problema, como lo hace, en parte, también la tendencia causada por la temperatura para formar hollín (coque) durante el proceso de acondicionamiento del gas catalítico. El problema de la carbonización se agrava aún más en las aplicaciones de gas de síntesis, en las que también los hidrocarburos ligeros (por ejemplo, el metano) deben reformarse de la manera más eficiente posible. En este caso, los catalizadores metálicos, especialmente el níquel, deben usarse a temperaturas muy altas (950 a 1100 °C). La generación de hollín provoca la acumulación de depósitos de carbono en los catalizadores y en el reactor, y con el tiempo puede resultar en la obstrucción de todo el reactor.

45 Al inicio del proceso de gasificación, el uso de níquel u otros catalizadores metálicos también presenta problemas, debido a que la temperatura en la unidad catalítica es relativamente baja, por debajo de 700 °C. Durante la puesta en marcha, el funcionamiento del gasificador también puede ser inestable ocasionalmente, y el contenido de alquitrán del gas producto puede aumentar en ocasiones extremadamente alto. Estas condiciones juntas pueden causar una acumulación de carbono en el catalizador de níquel y la obstrucción del reactor del catalizador, y acelerar la desactivación del catalizador de níquel.

50 Un reformador catalítico, que se usa en la purificación del gas de gasificación, generalmente se calienta mediante el uso de oxidación parcial (combustión parcial) del gas antes del lecho del catalizador o en el lecho del catalizador, en cuyo caso el proceso se llama "reformado autotérmico". Después de que el gas se oxida, su temperatura aumenta considerablemente, en cuyo caso también se producen reacciones secundarias térmicas, es decir, carbonización, en una medida cada vez mayor.

55 Es posible reducir la carbonización del catalizador metálico en el reformador usando un reformado por fases. "Reformado por fases" significa que el reformado se lleva a cabo en varias etapas, es decir, varias zonas de catalizadores secuenciales, en las que se usan dos o más catalizadores.

60 De acuerdo con la solicitud de patente internacional publicada WO 2007116121 (Multiple Stage Method of Reforming a Gas Containing Tarry Impurities Employing a Zirconium-Based Catalyst, inventores: P. Simell y E. Kurkela), en la primera etapa de un reformador en fases ("etapa previa al reformado" o "pre-reformador"), se usa un catalizador de zirconio. Mientras el gas se oxida parcialmente en el catalizador de zirconio, los compuestos de alquitrán más pesados se descomponen en componentes de gas. Casi no se genera carbono en el catalizador de zirconio y, en consecuencia, no tiene lugar el bloqueo de carbono del reactor.

65 Sin embargo, los resultados de los ensayos que se llevaron a cabo muestran que el uso de un catalizador de

zirconio en el pre-reformador no siempre reduce la generación de coque de manera adecuada. Esto se aplica en casos en los que se requieren temperaturas muy altas (más de 900 °C) en la etapa secundaria. Dichas ocasiones se producen, por ejemplo, en aplicaciones de gasificación de síntesis en las que se debe usar un catalizador de níquel a altas temperaturas para el reformado real.

5 En condiciones como estas, para garantizar la funcionalidad del proceso, es muy importante evitar la generación de coque en las primeras capas de catalizador (etapa de reformado preliminar).

10 También se ha descubierto que la capacidad de los catalizadores que contienen zirconio para lograr la descomposición de los compuestos alquitranados depende de la temperatura y que se alcanzan resultados particularmente buenos a temperaturas relativamente bajas (aproximadamente de 500 a 700 °C).

15 Basado en lo anterior, un objetivo de la presente invención es eliminar algunas de las desventajas asociadas con la tecnología conocida y proporcionar una solución completamente nueva para tratar el gas de gasificación. En general, la presente invención se basa en el descubrimiento de que las impurezas orgánicas (alquitrán e hidrocarburos ligeros, como el etileno y el butadieno) que están contenidas en el gas de gasificación se descomponen en un reformador catalítico a una temperatura de aproximadamente 500 a 900 °C, y en presencia de un catalizador de metal precioso, precedido corriente arriba de un catalizador a base de zirconio.

20 En la práctica, esto puede llevarse a cabo alimentando el gas de gasificación en un proceso de reformado de múltiples etapas que comprende, en cascada, al menos una primera zona de reformado catalítico, en la que se usa un catalizador que contiene zirconio, una segunda zona de reformado catalítico, en la que se usa un catalizador de metal noble, y una tercera zona de reformado catalítico, en la que se usa un catalizador de metal. La primera y segunda zonas de reformado catalítico, que forman una zona de reformado preliminar, contribuirán a una clara
25 reducción de la carbonización del catalizador de la tercera zona de reformado.

30 Durante el funcionamiento, un agente oxidante, como el gas de oxígeno, se mezcla normalmente con la alimentación a la primera zona de reformado catalítico. Además, un agente oxidante, como el gas de oxígeno, opcionalmente en combinación con vapor, se alimenta por separado a la segunda zona de reformado catalítico, y preferentemente también a la tercera zona de reformado catalítico.

Más específicamente, el método de acuerdo con la presente invención se caracteriza principalmente por lo que se indica en la parte caracterizadora de la reivindicación 1.

35 Se alcanzan considerables ventajas con la presente invención. Por lo tanto, el uso de una cascada de lechos de catalizador con catalizador(es) que contiene(n) zirconio y catalizador(es) de metal noble reduce el riesgo de desactivación de los catalizadores metálicos posteriores y, en consecuencia, aumenta la vida operativa de este catalizador de reformado. Si las reacciones para generar carbono se evitan o retrasan considerablemente, también se evita la obstrucción del reactor, causada por la generación de coque. Es posible utilizar esta solución en todas las
40 plantas de energía o procesos de la industria química que se basan en la gasificación y en los que el gas no puede contener alquitranes. Ejemplos de dichos procesos son la producción de electricidad a partir de gas de gasificación mediante el uso de un motor o una turbina (IGCC), y la producción de gas de síntesis, por ejemplo, para la síntesis de combustibles o metanol.

45 Al suministrar oxígeno adicional a la segunda y tercera zonas de reformado, el perfil de temperatura del novedoso método de reformado de múltiples etapas se puede controlar y ajustar de manera eficiente, y se ha descubierto que las concentraciones de naftalenos y benceno se pueden reducir considerablemente.

50 La descomposición mejorada de los alquitranes permitirá el uso de presiones más altas/temperaturas más bajas en el gasificador, lo que aumenta la economía y la capacidad del proceso, en particular si las etapas de gasificación/reformado se combinan con un proceso de Fischer-Tropsch. La gasificación a baja temperatura normalmente produce un alto contenido de alquitrán. Mediante la presente invención, especialmente las conversiones de alquitrán aumentan notablemente, lo que significa mayores rendimientos para todo el proceso y menos problemas de bloqueo en las unidades de procesamiento adicionales para el gas de síntesis (limpieza y
55 acondicionamiento ultrafino de gases).

A continuación, la presente invención se examinará con más detalle con la ayuda de una explicación detallada con la referencia a los dibujos adjuntos.

La Figura 1 muestra un diagrama de flujo de proceso simplificado de una realización;

60 la Figura 2 muestra el contenido de alquitrán en la entrada del reformador, después de la 1ª etapa del reformador y en la salida para la prueba indicada en el Ejemplo 1; y
la Figura 3 muestra en forma gráfica la conversión de naftaleno en función de la presión (consúltese el Ejemplo 2).

65 Como ya se ha analizado brevemente anteriormente, la presente invención se refiere al tratamiento del gas de gasificación mediante reformado. En particular, en la presente solución, el reformado se lleva a cabo en varias

etapas en un proceso de reformado de múltiples etapas.

5 Normalmente, el gas obtenido, por ejemplo, la gasificación de la biomasa, se conduce a una etapa de reformado preliminar, en la que se descomponen los hidrocarburos ligeros que están contenidos en el gas de gasificación y los compuestos de alquitrán más pesados que aparecen como productos intermedios. Los compuestos ligeros que deben descomponerse son en particular hidrocarburos C_1-C_6 insaturados, es decir, hidrocarburos olefínicos. Ejemplos de estos son los hidrocarburos C_1-C_6 , como el etileno y el butadieno, que comprenden uno o dos enlaces dobles. Después de la etapa preliminar, el efluente se conduce a una etapa de reformado secundaria en la que se pone en contacto con el catalizador de reformado real, a saber, un catalizador metálico, tal como un níquel o un catalizador de metal noble.

La etapa de reformado preliminar comprende en cascada al menos una primera zona de catalizador y una segunda zona de catalizador.

15 La etapa de reformado preliminar se lleva a cabo además en presencia de un agente oxidante, por lo que se genera calor en la reacción, que se puede utilizar en la etapa de reformado real. Preferentemente, el agente oxidante se alimenta al gas de gasificación antes de que este agente se dirija a la etapa de pre-reformado.

20 De acuerdo con una realización preferente, también se alimenta un agente oxidante (en particular gas de oxígeno) a la segunda etapa del pre-reformado. normalmente, es posible alimentar el agente oxidante, como una alimentación intermedia, al efluente de la primera etapa, antes de que el efluente se conduzca a la segunda etapa.

25 Además, un agente oxidante también se alimenta preferentemente en la tercera etapa del proceso de reformado, es decir, en el reformado secundario llevado a cabo en presencia de un catalizador metálico. En este contexto particular, la etapa de reformado preliminar es especialmente importante porque el papel de los hidrocarburos olefínicos ligeros y los compuestos de alquitrán en la generación de coque se hace más pronunciado cuando la temperatura del gas aumenta mucho después de la zona de pre-reformado; este es el caso en que el oxígeno es alimentado en la etapa secundaria del reformador.

30 En todas las aplicaciones anteriores, se usa, por ejemplo, aire, oxígeno o una mezcla de los mismos como agente oxidante. Por lo tanto, el agente oxidante se puede usar como tal, por ejemplo, en forma de gas oxígeno puro o purificado.

35 Se prefiere particularmente mezclar el agente oxidante, como el oxígeno, que se alimenta en cualquiera de las zonas catalizadoras segunda y tercera, preferentemente ambas, con un componente protector, en la práctica un gas protector, como el vapor. Al usar dicho componente es posible proteger cualquier construcción de acero contra el sobrecalentamiento debido a la alimentación de oxígeno.

40 Las proporciones molares entre el oxígeno y el vapor de agua en el gas alimentado intermitentemente en el proceso de reformado varían libremente; normalmente, la relación se encuentra en el intervalo de aproximadamente 0,01:1 a 1:0,01. En general, se prefiere que tengan una relación molar de aproximadamente 0,1:1 a 1:0,1 para oxígeno respecto a vapor, 0,5:1 a 1:0,5.

45 En las diversas etapas, la alimentación del agente oxidante se puede seleccionar libremente. Las cantidades variarán dependiendo de la composición del gas de gasificación que se está tratando. Una persona experta en la técnica podrá seleccionar una cantidad que cumpla con el intervalo de temperatura preseleccionado de cada zona de lecho de catalizador/lecho de catalizador. Basándose en esto, la alimentación molar de oxígeno como agente oxidante en la primera, segunda y, opcionalmente, tercera zona de catalizador estará en cada etapa en el intervalo de 0,01 a 99 %, del 1 al 70 %, de la alimentación total de oxígeno en el reformador total. normalmente, el oxígeno alimentado junto con el gas de síntesis en la primera zona del lecho del catalizador será de aproximadamente 0,1 a 90 % en moles, preferentemente de 1 a 50 % en moles, de la alimentación de oxígeno total.

50 La temperatura de la etapa de reformado preliminar está en el intervalo de 500 a 900 °C. En particular, se prefiere hacer funcionar la primera zona de reformado catalítico a una temperatura de aproximadamente 500 a 700 °C y la segunda zona de reformado catalítico a una temperatura de aproximadamente 800 a 900 °C. Al seleccionar una temperatura operativa dentro de los intervalos de temperatura anteriores, es posible mejorar aún más la conversión de alquitrán. La alimentación de oxígeno, opcionalmente mezclada con un gas protector como el vapor, facilita el alcance de la temperatura preseleccionada.

60 El intervalo de temperatura de la etapa secundaria puede superponerse a la temperatura de la etapa preliminar. Sin embargo, en la mayoría de los casos, la temperatura de la etapa de reformado secundaria es más alta que la temperatura de la etapa de reformado preliminar. De acuerdo con una realización, el funcionamiento en la zona de reformado del catalizador metálico se lleva a cabo a una temperatura superior a 900 °C, por ejemplo a una temperatura por encima de 900 °C, pero normalmente por debajo de 1500 °C.

65 La zona de reformado preliminar, formada por la primera y la segunda zonas, comprende al menos una zona de

catalizador que contiene zirconio y al menos una zona de catalizador de metal precioso. La zona del catalizador que contiene zirconio está dispuesta corriente arriba de la zona del catalizador de metal precioso (noble).

5 El catalizador que contiene zirconio contiene normalmente óxido de zirconio. Es posible producir el catalizador de zirconio, a partir de óxido de zirconio (ZrO_2), que se alea con otro óxido metálico, como el óxido de aluminio (Al_2O_3). El porcentaje de óxido de zirconio o un compuesto de zirconio correspondiente en la aleación es entonces preferentemente más del 50 % del peso de la aleación.

10 El compuesto de zirconio puede estar en la superficie de un soporte inerte, o impregnado en el soporte. También puede ser el recubrimiento de un panel de cerámica o metálico.

Con respecto al uso y producción del catalizador que contiene zirconio, los investigadores se refieren a la patente de FI n.º 110691 y al documento WO 2007116121.

15 En la presente solución, el catalizador que contiene zirconio descompone los compuestos de alquitrán más pesados que generan carbono, y mejora el funcionamiento tanto del catalizador de metal noble como de la etapa secundaria del reformador.

20 En la segunda zona de la etapa de reformado preliminar y, posiblemente, en el reformado real, se usa un catalizador de metal noble, en lo sucesivo también denominado "metal precioso", cuyo metal se elige de entre los metales de los grupos 8 a 10 en la tabla periódica. En particular, al menos un metal de los grupos 8 a 10 en la tabla periódica, como Ru, Rh, Pd o Pt, actúa como el catalizador de metal noble. Este catalizador de metal precioso se puede usar como un solo componente o como una combinación de dos o más metales.

25 En principio, es posible usar catalizadores metálicos autosoportados, pero teniendo en cuenta el precio de estos metales, por ejemplo, y su resistencia mecánica es económico usar un catalizador soportado. Por lo tanto, normalmente, los metales funcionan en la superficie de un soporte, como por ejemplo en la superficie de óxido de aluminio u óxido de zirconio. Su porcentaje en el portador puede estar dentro del intervalo de 0,01 a 20 % en peso, lo más preferentemente del 0,1 al 5 % en peso, calculado a partir del peso del soporte.

30 Es posible producir catalizadores de metales preciosos (tanto para el reformado previo como para el reformado real) de una manera que se conoce en sí. Los metales pueden añadirse al soporte usando cualquier método que pueda aplicarse en la producción de catalizadores. Un ejemplo de esto es la impregnación en el portador. Normalmente, la impregnación se lleva a cabo dispersando o disolviendo el metal o su precursor en un medio adecuado, desde el cual el metal se une al soporte mediante el proceso de precipitación o estratificación. También es posible llevar el metal o su precursor al soporte desde una fase de vapor, ya sea condensando el compuesto sobre la superficie o uniéndolo directamente desde la fase de vapor al soporte mediante quimisorción.

40 El soporte (que también se puede llamar "portador"), a su vez, puede formar un recubrimiento (capa de lavado), por ejemplo, sobre una partícula o sobre un panel cerámico o metálico. También es posible que un panel o una partícula funcione como tal, es decir, sin una capa de lavado, como soporte de metales nobles.

45 La tercera zona de reformado catalítico comprende un catalizador de reformado de metal. Como se ha mencionado anteriormente, el "catalizador metálico" puede ser un catalizador de metal precioso como se explicó anteriormente en relación con la segunda zona de reformado catalítico. Como alternativa, también puede comprender un catalizador de níquel, especialmente un catalizador de Ni/C, como el catalizador de reformado real, como se describe en la publicación de Simell, P., Catalytic hot gas cleaning of gasification gas. Publicaciones VTT n.º 330. Espoo 1997.

50 Un proceso de acuerdo con la presente invención puede comprender varios lechos de catalizador dentro de cada zona catalítica. Por lo tanto, es posible disponer el catalizador que contiene zirconio, el catalizador de metal precioso y el catalizador metálico (o la tercera zona) en varios lechos de catalizador que están dispuestos en serie en la dirección del flujo de gas. Básicamente, los lechos de catalizador de una zona de catalizador pueden ser mutuamente similares o idénticos, pero también es posible proporcionar lechos de catalizador que tengan materiales de catalizadores con diferentes propiedades.

60 En una realización, el catalizador metálico de cualquier lecho corriente arriba dentro de la tercera zona de catalizador tiene una actividad catalítica menor que el material catalítico corriente abajo. Por lo tanto, es posible disponer al menos dos lechos de catalizador en la tercera zona de reformado de manera que en la dirección del flujo el primer lecho comprenda un catalizador de níquel o cobalto, preferentemente níquel, y el segundo lecho comprenda un metal precioso que tenga mayor actividad que el catalizador de níquel o cobalto.

65 Entre los lechos de catalizador, se puede disponer un dispositivo de recuperación de calor. En ese caso, cualquiera de las zonas de catalizador puede tener lechos de catalizador, todos los cuales comprenden los mismos metales nobles, o diferentes catalizadores, por ejemplo, se pueden usar diferentes metales nobles en los lechos de catalizadores de metales nobles secuenciales.

La primera, la segunda y la tercera zona de catalizador están dispuestas en ese orden (es decir, en orden numérico).

La presente invención se aplica particularmente ventajosamente al tratamiento de gas de síntesis usado para la síntesis de Fischer-Tropsch o metanol.

5 El efluente obtenido de la salida del reformador se conduce, normalmente después de la etapa de reformación descrita, a una etapa de procesamiento de gas que puede ser, por ejemplo, una etapa de enfriamiento de gas; una etapa en la que el gas se filtra para eliminar cualquier partícula fina restante; una etapa en la que el gas se somete a lavado con un medio de lavado físico o químico; un tratamiento en un lecho de protección de catalizador o en una membrana o dispositivo de intercambio de iones similar; una etapa en la que se modifica la proporción de hidrógeno respecto a monóxido de carbono; ejemplos de dicho proceso incluyen reacciones de desplazamiento de gas de agua (WGS) y reacciones de desplazamiento de gas de agua invertido (RWGS); una etapa en la que se elimina al menos una parte de los componentes gaseosos, como el dióxido de carbono; o a una combinación de dos o varias de estas etapas de tratamiento. Por lo tanto, una unidad de reformado del tipo descrito a continuación puede combinarse con un aparato adecuado para llevar a cabo cualquiera de las etapas de procesamiento de gases adicionales enumeradas.

20 En una realización, las impurezas se eliminan del gas mediante lavado con gas usando, por ejemplo, un líquido de lavado que contiene sulfato de cobre.

En otra realización, las impurezas se eliminan del gas mediante lavado con gas usando una combinación de sulfato de cobre y metanol.

25 En una realización adicional, las impurezas se eliminan del gas mediante lavado con gas mediante lavado con gas usando una combinación de sulfato de cobre y un agente alcalino (por ejemplo, una amina).

Los métodos de lavado de gas adecuados se divulgan en la solicitud de patente en trámite junto con la presente EP n.º 11153704.9 (Method of Purifying Gas), presentada el 2 de febrero de 2011.

30 En una realización particularmente preferente, los compuestos alquitranados que incluyen naftaleno y benceno se eliminan mediante cualquiera de las etapas anteriores o mediante otras etapas adecuadas de lavado con gas.

A continuación, la realización de acuerdo con la Figura 1 será examinada con más detalle.

35 El reformador se designa con el número de referencia 3. El reformador está constituido por una zona de reformado preliminar 4, 5 que comprende una zona de zirconio y una zona de metales preciosos, y una zona de reformado secundario 6 que comprende un catalizador metálico, como el níquel.

40 La unidad de reformado tiene una boquilla de alimentación 2 para la introducción del gas de gasificación, y un tubo de salida 7 para eliminar el gas reformado.

45 La alimentación del reformador comprende gas de síntesis 1. Este gas que comprende, entre otros, hidrógeno y monóxido de carbono se genera normalmente en un gasificador (no mostrado), a partir de un combustible gasificable, como la biomasa, con la ayuda de un material gasificante. El aire, el oxígeno o el vapor de agua, o una mezcla de dos o más de estos, actúa como material gasificante. El material gasificante se alimenta al gasificador desde abajo y el combustible, que es más pesado que el aire, desde arriba. El gasificador puede ser un reactor de lecho fluidizado, un reactor de masa circulante o un reactor similar.

50 Antes de que el gas de síntesis se dirija a la zona de reformado, se alimenta un agente oxidante 8 al gas de gasificación con el fin de generar el reformado. Si es necesario, cualquier partícula contenida en el gas de síntesis se separa ya en esta etapa, o antes de añadir el componente oxidante, generalmente siempre antes de la primera etapa de reformado.

55 El gas se conduce desde la parte superior del reactor 3, a través de un tubo de alimentación 2 a la zona de material de zirconio 4 del reformador, en el que es posible purificar de manera eficiente el gas de gasificación de impurezas alquitranadas y el amoníaco contenido en él usando catalizadores a alta temperatura.

60 Como se muestra en el dibujo, la zona de reformado preliminar comprende dos zonas de catalizador posteriores 4, 5, la primera de las cuales es una capa de catalizador de zirconio 4 y la segunda es una capa de catalizador de metal noble 5.

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

65 El agente oxidante 8, como el gas de oxígeno, puede alimentarse como tal en la parte superior del reactor, pero también puede mezclarse con vapor (agua) antes de que se ponga en contacto con el gas de síntesis.

Se ha descubierto que para lograr una buena conversión de alquitrán en la zona de zirconia, la temperatura debe ser de aproximadamente 500 a 700 °C, preferentemente de aproximadamente 600 °C.

5 Un componente oxidante adicional (en particular, gas de oxígeno) 9 se alimenta al efluente gaseoso de la primera zona de catalizador antes de que se conduzca a la siguiente zona de catalizador, en el caso que se muestra en el dibujo de la zona de catalizador de metal precioso 5. Como resultado, en la zona del catalizador de metales preciosos, la temperatura puede elevarse a aproximadamente 800 a 900 °C para lograr una alta conversión de alquitrán. El oxígeno se diluye con vapor para reducir el riesgo de daños causados a las estructuras metálicas por la alimentación de oxígeno en combinación con altas temperaturas (temperaturas superiores a 700 °C).

10 Corriente abajo de la zona de reformado preliminar, el efluente se conduce a la zona catalítica de reformado secundario 6, que comprende un catalizador de níquel u otro catalizador de reformado similar.

15 Al igual que en el caso anterior, se prefiere alimentar oxígeno o aire u otro componente oxidante mezclado con vapor u otro componente de gas protector 10 en el efluente de la zona catalítica previa 5 antes de que se alimente a la zona catalítica metálica 6. Por adición de alimentación del componente oxidante, la temperatura puede elevarse a 900 °C antes de la zona catalítica de metal 6, y dentro de la zona normalmente aumenta a una temperatura máxima de aproximadamente 950 a 980 °C. Una vez que ha alcanzado el punto máximo, debido a las condiciones endotérmicas, la temperatura normalmente desciende por debajo de los 900 °C, en particular aproximadamente 850 y 870 °C.

Aunque no se muestra explícitamente en la Figura 1, cada una de las zonas catalíticas anteriores se puede dividir en varios lechos de catalizador sucesivos, como ya se mencionó anteriormente. También puede haber alimentación adicional de componente oxidante entre dichos lechos.

25 En una realización particularmente preferente, la zona 6 del catalizador metálico, por ejemplo la zona del catalizador de níquel, se divide en zonas separadas entre las cuales se alimenta oxígeno/vapor adicional. El rendimiento de un catalizador metálico como el níquel es generalmente pobre por debajo de 900 °C si hay altos niveles de azufre en el gas de síntesis; por ejemplo, en gas de síntesis derivado de la madera, los niveles de azufre pueden ser aproximadamente de 50 a 300 ppm como H₂S. En dichos casos, es particularmente ventajoso disponer un catalizador de metal que tiene una actividad más alta en la parte inferior de la zona de metal (es decir, corriente abajo de la alimentación). Este catalizador altamente activo puede ser un catalizador de metal precioso, por ejemplo uno del mismo tipo que en la zona de catalizador 5.

35 Naturalmente, la zona de catalizador de metal 6 se puede dividir en una o más zonas de tal manera que cada una está constituida por capas de catalizador de metal noble y capas de catalizador de níquel.

El tratamiento del gas también puede llevarse a cabo en reactores separados, que se colocan en relación con el flujo de gas como se ha descrito anteriormente.

40 Durante la reforma que tiene lugar en las dos primeras zonas de catalizador, las zonas de zirconia y catalizador de metal noble, los compuestos de producto intermedio ligero, por ejemplo, etileno y butadieno, que forman compuestos de carbono y alquitrán muy pesado, se descomponen.

45 La velocidad espacial del gas en el reformador es de 500 a 50 000 l/h, preferentemente de aproximadamente 1000 a 20 000 l/h.

50 El efluente de la reforma es de suficiente calidad como gas de síntesis para combustibles de categoría diésel o hidrocarburos correspondientes. El efluente se conduce a través del tubo de salida 7 para un procesamiento adicional. En una realización, el tubo de salida 7 se puede conectar a un reactor FT de gas de síntesis (no mostrado).

Ejemplo 1

55 Prueba a escala piloto

60 El gas de alimentación se generó en un gasificador a escala piloto usando materia prima de alimentación residual de madera y gasificación por soplado de oxígeno. El reformador consistía en tres lechos de catalizadores diferentes, a saber, un lecho de catalizador Zr en la parte superior, un catalizador de metal precioso en el medio y un catalizador de níquel en la parte inferior.

La alimentación de gas de síntesis y oxígeno se introdujo en la parte superior del reactor y la alimentación de oxígeno diluido con vapor entre catalizador Zr y catalizador de metal precioso y entre catalizador de metal precioso y capas de catalizador de níquel.

65 La capa de catalizador de Zr en forma de partícula se hizo funcionar a una temperatura en el intervalo de 500 a 600

°C. La alimentación de NTP-WHSV fue 5000/h.

La capa de catalizador de metales preciosos en forma de partículas se hizo funcionar a una temperatura en el intervalo de 850 a 900 °C. El catalizador NTP-WHSV fue de 15000/h.

5 La temperatura máxima del catalizador de níquel en forma de partículas fue de entre 950 y 1000 °C y la temperatura de salida del gas fue de 850 a 900 °C. El catalizador NTP-WHSV fue de 5000/h

10 La presión de funcionamiento fue de 400 a 600 kpa (4 a 6 bar) (a). Se lograron más de 400 horas de funcionamiento con esta configuración en dos periodos de prueba separados de dos semanas. El funcionamiento del reformador fue estable, las temperaturas se pudieron controlar mejor que en el reformador de dos etapas, especialmente durante las alteraciones del proceso. Las conversiones de alquitrán fueron muy altas y estables durante toda la serie de pruebas. No se observaron hollín u otros depósitos después de la prueba en las superficies del catalizador. Los resultados de las pruebas en condiciones típicas después de 400 h de funcionamiento se presentan en la Figura 2.

15 **Ejemplo 2**

Prueba de laboratorio

20 Las condiciones de funcionamiento óptimas para el catalizador de zirconia de la primera etapa se determinaron mediante un microrreactor alimentado con gases de botella. La composición seca del gas de alimentación fue (% vol.): CO 25 %, CO₂ 20 %, H₂ 35 %, CH₄ 10 %, N₂ 8 % y como impurezas C₂H₄ 20000 ppm vol., NH₃ 2000 ppm vol., H₂S 100 ppm vol., alquitrán 20 g (Nm³).

25 La composición de alquitrán era 80 % en masa de tolueno, 10 % en masa de benceno y 10 % en masa de naftaleno

El caudal total de alimentación al microrreactor fue de 1,20 litros normales/minuto

30 El catalizador monolítico de ZrO₂ dopado con La se empaquetó en un reactor de cuarzo

Los resultados de naftaleno mostrados en la Figura 3 indica que la temperatura óptima de funcionamiento es de 600 °C.

35 **Ejemplo 3**

La configuración del reactor fue como se muestra en la Figura 1 excepto que no se alimentó oxígeno/vapor entre el catalizador de zirconio y las zonas de metales preciosos.

40 Temperatura del reformador:

Zona de catalizador Zr	845 °C (en el medio)
Zona de catalizador de metales preciosos	845 °C (en el medio)
Zona de catalizador de níquel	970 °C (punto máximo)
Presión del reformador	400 kpa (4 bar) (a)
Concentración de alquitrán	mg/m ³ n (gas seco)

	alimentación del reformador	después del metal precioso	efluente del reformador
benceno	11200	7100	960
naftaleno	2300	1200	nd
PAH pesado	1800	100	nd

Conversión de benceno 91 %

45 **Ejemplo 4**

La configuración del reactor fue como se muestra en la Figura 1 (alimentación de oxígeno/vapor entre el catalizador de zirconio y las zonas de metales preciosos.

50 Temperatura del reformador:

ES 2 710 851 T3

Zona de catalizador Zr	600 °C (en el medio)
Zona de catalizador de metales preciosos	845 °C (en el medio)
Zona de catalizador de níquel	970 °C (punto máximo)
Presión del reformador	400 kpa (4 bar) (a)
Concentración de alquitrán	mg/m ³ n (gas seco)

	alimentación del reformador	después del metal precioso	efluente del reformador
benceno	8600	7000	200
naftaleno	1800	700	nd
PAH pesado	500	10	nd

Conversión de benceno 98 %

REIVINDICACIONES

1. Un método para reformar gas de gasificación, con el fin de descomponer las impurezas orgánicas contenidas en él, poniendo en contacto dicho gas con un catalizador metálico en presencia de un agente oxidante, y en donde el reformado se lleva a cabo en varias etapas que comprenden, en cascada, una primera, una segunda y una tercera zonas de catalizador dispuestas en ese orden numérico;
- la primera zona de catalizador que comprende un catalizador que contiene zirconio;
 - la segunda zona de catalizador que comprende un catalizador de metal precioso; y
 - la tercera zona de catalizador que comprende un catalizador metálico, en donde dicha tercera zona de catalizador comprende un catalizador de metal precioso o un catalizador de níquel; o en donde dicha tercera zona de catalizador comprende al menos dos lechos de catalizador de manera que en la dirección del flujo el primer lecho comprenda un catalizador de níquel o cobalto y el segundo lecho comprenda un metal precioso que tenga mayor actividad que el catalizador de níquel o cobalto;
- siendo dicho agente oxidante alimentado por separado a cada una de dichas zonas de catalizador, en donde la temperatura de la primera zona de catalizador es de aproximadamente 500 a 700 °C, la temperatura de la segunda zona de catalizador es de aproximadamente 750 a 900 °C y la temperatura de la tercera zona de catalizador es de aproximadamente 900 a 1000 °C.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se usa aire, oxígeno o una mezcla de los mismos como agente oxidante.
3. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente oxidante alimentado en al menos una de las zonas de catalizador, se mezcla con vapor u otro componente protector, en particular el agente oxidante alimentado a la segunda y a la tercera zonas de catalizador se mezcla con vapor, mientras que el agente oxidante alimentado en la primera zona de catalizador se alimenta preferentemente como tal en una forma esencialmente pura o purificada.
4. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos una de las zonas de catalizador comprende una pluralidad de lechos de catalizador, dispuestos opcionalmente con alimentación intermitente de componente oxidante, posiblemente mezclado con vapor.
5. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa del catalizador de zirconio comprende un catalizador de zirconio que está dispuesto corriente arriba de la segunda zona de catalizador con el fin de proteger el catalizador de metal precioso de la carbonización.
6. El método de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el catalizador de zirconio comprende un compuesto de zirconio, tal como óxido de zirconio (ZrO₂).
7. El método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el catalizador de zirconio comprende óxido de zirconio, que se alea con otro óxido metálico, tal como óxido de aluminio, o el compuesto de zirconio se encuentra en la superficie de un portador inerte o impregnado en un portador.
8. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la velocidad espacial del gas en la reforma es de 500 a 50 000 l/h, preferentemente de aproximadamente 1000 a 20 000 l/h.
9. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos un metal de los grupos 8 a 10 de la tabla periódica, tales como Ru, Rh, Pd o Pt, ya sea como un solo componente o como una combinación de dos o más metales, actúa como el catalizador de metales preciosos.
10. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende el uso de un catalizador metálico soportado que tiene un metal depositado sobre la superficie de un soporte, tal como óxido de aluminio u óxido de zirconio, en cuyo caso el porcentaje de los metales en el soporte se encuentra en el intervalo del 0,01 al 20 % en peso, lo más preferentemente del 0,1 al 5 % en peso, calculado a partir del peso del soporte.
11. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el efluente de la tercera zona de catalizador se conduce a al menos una etapa de procesamiento de gas.
12. El método de acuerdo con la reivindicación 11, en el que dicha etapa de procesamiento de gas comprende una etapa de enfriamiento de gas; una etapa en la que se filtra el gas para eliminar cualquier partícula fina restante; una etapa en la que se somete el gas a lavado con un medio de lavado físico o químico; un tratamiento en un lecho de protección de catalizador o en una membrana o un dispositivo de intercambio de iones similares; una etapa en la que se cambia la proporción de hidrógeno respecto a monóxido de carbono; una etapa en la que al menos una parte de los componentes gaseosos; o a una combinación de dos o varias de estas etapas de tratamiento.

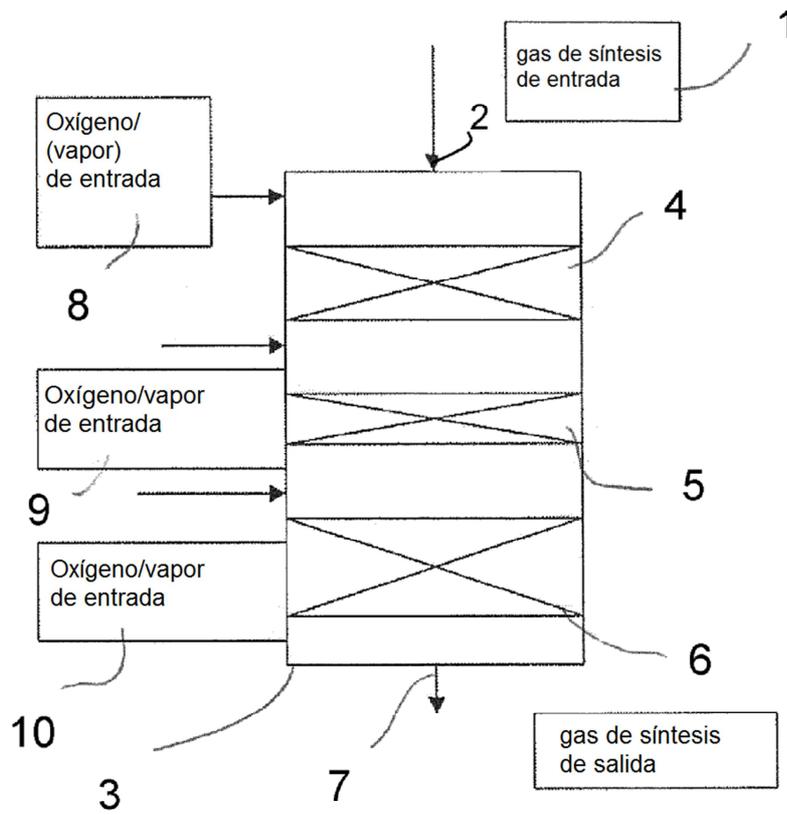


Fig. 1

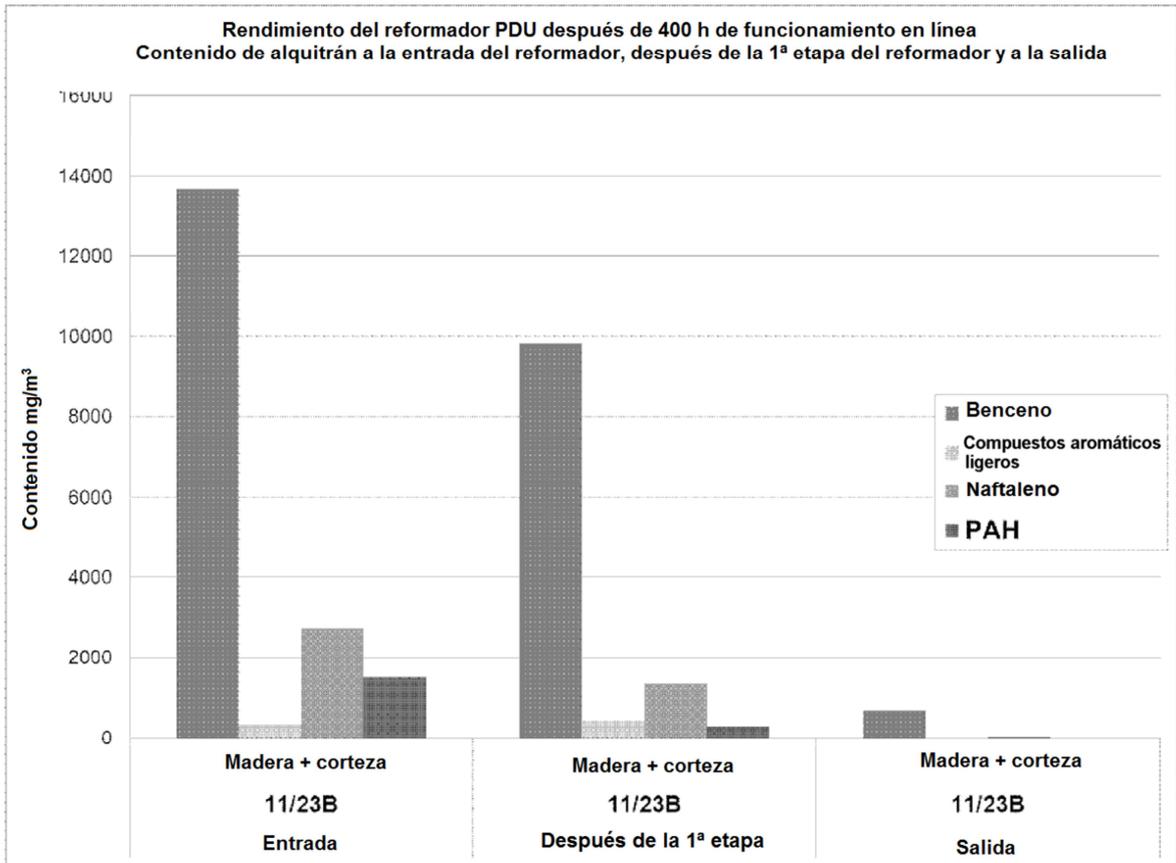


Fig. 2

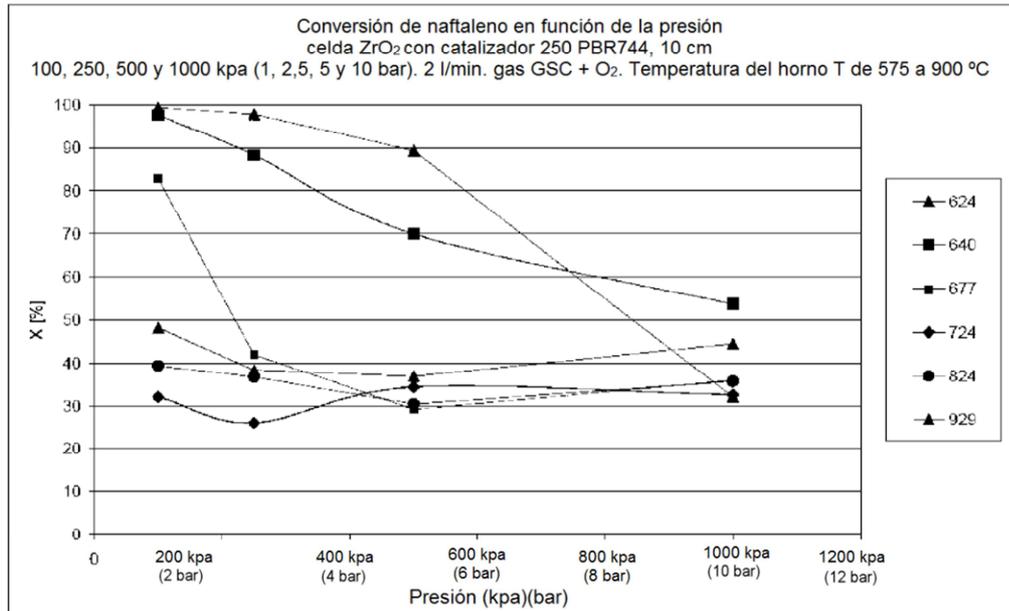


Fig. 3