

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 734 478**

51 Int. Cl.:

C10J 3/00 (2006.01)

C10K 3/00 (2006.01)

C01B 3/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.05.2012 PCT/US2012/037562**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.11.2012 WO12158536**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.05.2012 E 12727183 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2019 EP 2710095**

54 Título: **Oxidación parcial de metano e hidrocarburos pesados en corrientes de gas de síntesis**

30 Prioridad:

16.05.2011 US 201161486486 P
10.05.2012 US 201213468189

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.12.2019

73 Titular/es:

PRAXAIR TECHNOLOGY, INC (100.0%)
10 Riverview Drive
Danbury, CT 06810, US

72 Inventor/es:

BOOL, LAWRENCE;
CHAKRAVARTI, SHRIKAR;
LAUX, STEFAN, EF;
DRNEVICH, RAYMOND, F.;
BONAQUIST, DANTE, P. y
THOMPSON, DAVID, R.

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 734 478 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

Oxidación parcial de metano e hidrocarburos pesados en corrientes de gas de síntesis

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere al tratamiento de corrientes de gas de síntesis, especialmente corrientes de gas de síntesis derivadas de gasificación de material de alimentación carbonáceo tal como biomasa.

10 Antecedentes de la invención

En la producción de combustible a partir de material de alimentación carbonáceo tal como biomasa, el material de alimentación carbonáceo se trata para producir una corriente gaseosa que contiene compuestos que pueden ser químicamente convertidos en compuestos que son útiles como, por ejemplo, combustibles de transporte líquidos. La presente invención es útil en el tratamiento de la corriente gaseosa (denominada en la presente descripción “gas de síntesis”), que se forma tras la gasificación del material de alimentación carbonáceo, tal como biomasa, para mejorar la eficiencia de la producción de combustibles de transporte líquidos a partir del gas de síntesis.

En US-2006/101715 se describe un procedimiento para la conversión de carbón en gas de síntesis en el que el carbón se gasifica en un gasificador, tras lo cual al menos parte del producto se somete a una oxidación parcial no catalítica. La oxidación parcial convierte el alquitrán en más gas de síntesis.

Breve descripción de la invención

25 La presente invención es un método de tratamiento de gas de síntesis como se define en la reivindicación 1.

Como se utiliza en la presente descripción, “biomasa” significa algas o material que contenga cualquiera de celulosa o hemicelulosa o lignina, incluidos, aunque no de forma limitativa, Municipal Solid Waste (residuos sólidos urbanos - MSW), madera (incluidas virutas de madera, madera cortada; tableros, otros productos de la madera, y artículos de madera acabados, y residuos de madera, incluido serrín, y pasta de madera de una variedad de árboles, incluidos el abedul, el arce, el abeto, el pino, la píceo), y materia vegetal, tal como céspedes y otros cultivos, así como productos derivados de materia vegetal, tales como cáscaras de arroz, caña de arroz, residuo de soja, rastrojo de maíz, y bagazo de caña de azúcar.

35 Como se utiliza en la presente descripción, “material de alimentación carbonáceo” significa biomasa, carbón de cualquier categoría (incluidos la antracita, el carbón bituminoso y la lignito), coque producido a partir de carbón de cualquier categoría, coque de petróleo o betún.

40 Como se utiliza en la presente descripción, “combustible de origen fósil” significa un producto útil como combustible que se halla en depósitos en la tierra y se utiliza en la forma en que se halla, o producidos mediante procesamiento de separación y/o química de producto que se halla en depósitos en la tierra.

45 Como se utiliza en la presente descripción, “combustible de producto” significa material de hidrocarburos (lo que incluye material de hidrocarburos oxigenados) útil como combustible y que contiene producto seleccionado del grupo que consiste en alcanos líquidos a 25 °C y presión atmosférica, alquenos líquidos a 25 °C y presión atmosférica, alcoholes líquidos a 25 °C y presión atmosférica, y mezclas de los mismos.

50 Como se utiliza en la presente descripción, “alquitranes” significa cualquier hidrocarburo con una temperatura de ebullición en condiciones ambientales superior o igual a la del benceno e incluye mezclas de dos o más de dichos hidrocarburos.

Breve descripción de los dibujos

55 La Figura 1 es un diagrama de flujo de un proceso para convertir biomasa en combustible, con el que se puede llevar a la práctica la presente invención.

La Figura 2 es una vista en sección transversal de un generador de oxígeno caliente útil en la práctica de la presente invención.

60 La Figura 3 es una vista en sección transversal parcial de una unidad de reformado útil en la práctica de la presente invención.

La Figura 4 es una gráfica de incremento del rendimiento combinado de hidrógeno más monóxido de carbono frente a la relación estequiométrica.

65 La Figura 5 es una gráfica de incremento del rendimiento combinado de hidrógeno más monóxido de carbono frente al tiempo de permanencia en una unidad de reformado.

Descripción detallada de la invención

5 La presente invención es especialmente útil en operaciones que convierten biomasa en producto combustible. La Figura 1 es un diagrama de flujo que muestra las etapas típicas de una operación de este tipo, incluida también una etapa de proceso que incorpora la presente invención.

10 La siguiente descripción se referirá a modalidades en las que el material de alimentación de biomasa se trata mediante gasificación para producir combustibles y especialmente alcoholes y diésel. Los expertos en la técnica reconocerán que esta modalidad puede extenderse adecuadamente a otras materias primas carbonáceas, por ejemplo, carbón, coque, coque de petróleo, así como a la producción de gasolina y otros líquidos de Fischer-Tropsch. Esta invención se puede adaptar también para el tratamiento de gas de síntesis derivado de biomasa mediante tecnología de reacción distinta de la gasificación de biomasa tal como mediante pirólisis. Cuando la siguiente descripción se refiere a la gasificación de biomasa, no debe limitarse ni a la gasificación ni a la biomasa, salvo que se indique específicamente.

15 Con referencia a la Figura 1, la corriente 1 de biomasa se alimenta a la unidad 2 de gasificación. La corriente 1 puede haberse tratado previamente para reducir el contenido de humedad de la biomasa, tal como, calentando la biomasa.

20 La corriente 3 de gasificación también se alimenta a la unidad 2 de gasificación. La corriente 3 contiene por lo general aire, vapor u oxígeno, o dos de ellos (aire, vapor y oxígeno) o los tres. La unidad 2 puede comprender un reactor de gasificación o una serie conectada de etapas que logran de forma general la gasificación deseada; es decir, la formación de una corriente gaseosa 5 que contiene (al menos) monóxido de carbono e hidrógeno y que de forma típica contiene otras sustancias tales como dióxido de carbono, vapor de agua, hidrocarburos (incluido el metano), alquitranes volatilizados, materia en forma de partículas, y sulfuros.

25 De forma típica, la unidad 2 comprende un gasificador de lecho móvil, tales como los gasificadores Lurgi® o un gasificador de lecho fluidizado. Entre los ejemplos de gasificadores de lecho fluidizado comerciales figuran el gasificador de lecho dual indirecto desarrollado por Silvagas (actual proveedor de tecnología - Rentech) o el gasificador de O₂ soplado directo desarrollado por el Gas Technology Institute (actuales proveedores de tecnología - Synthesis Energy Systems, Andritz-Carbona). Puede encontrarse una descripción de los gasificadores de biomasa en la bibliografía de acceso libre, p. ej., A Survey of Biomass Gasification de Reed y Gaur, 2001. Estos gasificadores de biomasa producen gas de síntesis que incluye hidrógeno y monóxido de carbono en una relación molar (hidrógeno: monóxido de carbono) inferior a 2:1. El hidrógeno y el monóxido de carbono se generan al descomponer el material de biomasa en condiciones tales que no se produce una oxidación completa a agua y dióxido de carbono. La corriente 3 de gasificación, que preferiblemente contiene vapor y oxígeno, se alimenta al lecho de modo que pasa a través de la biomasa y entra en contacto con la biomasa, calienta la biomasa y promueve la descomposición anteriormente mencionada del material de biomasa. La corriente 3 de gasificación se alimenta de forma típica a una temperatura en el intervalo de 37,8 °C a 399 °C (de 100 °F a 750 °F) y una presión de 0,207 MPa a 3,79 MPa (de 30 psia a 550 psia).

40 Dentro de un gasificador de lecho móvil, puede haber presentes diferentes zonas de reacción de arriba a abajo, especialmente una zona de deshidratación donde se libera humedad, una zona de desvolatilización donde tiene lugar la pirólisis de biomasa, una zona de gasificación donde tienen lugar principalmente las reacciones endotérmicas, una zona de oxidación exotérmica o de combustión, y un lecho de ceniza en la parte inferior del gasificador. Si la corriente de gasificación entra en contacto con la biomasa a contracorriente, la biomasa desvolatilizada seca caliente reacciona con la corriente de gasificación entrante relativamente fría y el gas en crudo caliente antes de salir ya que la corriente 5 intercambia calor con la biomasa entrante relativamente fría. El perfil de temperatura en cada parte de un gasificador varía cuando la biomasa se mueve a través de diferentes zonas del gasificador. En la zona de gasificación, la temperatura puede variar entre 760 °C y 1204 °C (1400 °F y 2200 °F).

50 En los gasificadores de lecho fluidizado los sólidos de biomasa son eficazmente mezclados por completo. La temperatura en todas las partes del lecho son esencialmente iguales y puede variar de aproximadamente 649 °C y 871 °C (1200 °F y 1600 °F). Las principales ventajas de un gasificador de lecho fluidizado son las velocidades de transferencia térmica elevadas, la flexibilidad del combustible y la capacidad de procesar materias primas con alto contenido de humedad. Se han desarrollado una variedad de gasificadores de lecho fluidizado y continúan utilizándose/desarrollándose para la gasificación de biomasa. Los parámetros clave del proceso incluyen el tipo de partícula, el tamaño de partículas y el modo de fluidización. Ejemplos de configuraciones empleadas para la gasificación de biomasa incluyen el lecho fluidizado con borboteo, donde las burbujas de gas pasan a través de los sólidos, al lecho fluidizado en circulación, donde las partículas son arrastradas con el gas, separadas posteriormente en un ciclón y devueltas al gasificador. Los gasificadores de lecho fluidizado pueden funcionar por debajo de la temperatura de fusión de ceniza de la materia prima, o pueden tener áreas del lecho que estén por encima de la temperatura de fusión de la ceniza para ayudar a aglomerar la ceniza antes de su salida del gasificador. El gas de síntesis generado contendrá impurezas y por tanto requerirá un acondicionamiento similar al gasificador de lecho móvil anteriormente descrito. Los niveles de alquitrán pueden ser menores pero aún suficientes para causar problemas con los intercambiadores de calor y unidades de procesamiento situados corriente abajo.

65 Los gasificadores de baja temperatura, tales como los gasificadores de lecho fluidizado son probablemente más frecuentes en aplicaciones de gasificación de biomasa. Con algunos tipos de gasificador de baja temperatura, tales

como los de bubbling fluidized bed (lecho fluidizado con borboteo - BFB) o circulating fluid bed (lecho fluido en circulación - CFB), el gas de síntesis puede contener 5 - 15 % vol. de CH₄, 1 - 5 vol. % de C₂ (es decir, hidrocarburos que contienen 2 átomos de carbono), y 1 - 100 g de alquitrán/Nm³ de gas de síntesis en condiciones húmedas. El CH₄ que esté presente actuará como un material inerte en el proceso corriente abajo para la producción de productos combustibles, puede ser catalítico, es decir, Fischer-Tropsch o de fermentación. Por lo tanto, la formación de CH₄ en el gasificador reduce la fracción global de carbono en la biomasa que se convierten en líquidos/producto combustible. Los alquitranes se producen por descomposición térmica u oxidación parcial de cualquier material orgánico. Dados los puntos de ebullición elevados de estas especies, estas condensarán desde la corriente de gas de síntesis a medida que se enfría antes del procesamiento corriente abajo, ocasionando muchos problemas de funcionamiento. Las unidades de limpieza de gas de síntesis convencionales contienen de forma típica un sistema de retirada de alquitrán que es caro y exige un mantenimiento intensivo.

La corriente 5 de gas que se produce en la unidad 2 de gasificación de forma típica abandona la unidad 2 de gasificación a una temperatura de entre aproximadamente 538 °C y 871 °C (1000 °F y 1600 °F).

La corriente 5 es tratada a continuación en la unidad 4 según la presente invención (como se describe más detalladamente en la presente descripción) para reducir las cantidades de metano que están presentes en la corriente y para producir cantidades adicionales de hidrógeno y monóxido de carbono (CO). Si hay presentes alquitranes en la corriente, algunos o todos los alquitranes presentes también pueden convertirse en productos de bajo peso molecular.

La corriente 13 que se produce en la unidad 4 preferiblemente se enfría y trata para retirar sustancias que no deberían estar presentes cuando la corriente se alimenta al reactor 10 (descrito en la presente descripción) que produce combustible. La unidad 6 representa una unidad que enfría la corriente 13, por ejemplo mediante intercambio de calor para alimentar agua 25 para producir una corriente 29 de agua caliente y/o vapor. La unidad 6 también puede comprender un reactor de conversión química en el que se hace reaccionar monóxido de carbono en la corriente 13 con vapor de agua para producir hidrógeno, proporcionando de este modo un modo de ajuste de la relación de hidrógeno a monóxido de carbono en la corriente.

La corriente 14 enfriada resultante se alimenta a la unidad 8. La unidad 8 representa una etapa de acondicionamiento para eliminar las impurezas 49 que puedan estar presentes, tales como materiales en forma de partículas, gases ácidos, incluido CO₂, amoníaco, especies de azufre, y otras sustancias inorgánicas, tales como compuestos alcalinos. Las impurezas se pueden eliminar en una unidad o en una serie de unidades, cada una de las cuales está prevista para la eliminación de diferentes impurezas de las que están presentes o para reducir los contaminantes específicos a los bajos niveles deseados. La unidad 8 representa la eliminación de impurezas lograda mediante una unidad o mediante más de una unidad. El enfriamiento y la eliminación de impurezas se llevan a cabo preferiblemente en la secuencia indicada, aunque pueden llevarse a cabo en la secuencia inversa, o en una misma unidad. No se muestran los detalles, pero deberían ser evidente para los expertos en la técnica. La unidad 8 de forma típica incluye operaciones para la retirada final de material en forma de partículas, NH₃, especies de azufre y retirada de CO₂. La retirada de CO₂ se lleva a cabo de forma típica mediante un proceso basado en disolvente, en el que se utiliza un disolvente físico, p. ej., metanol, o un disolvente químico, p. ej., amina. Para instalaciones sin adición de calor ni oxígeno como en la presente invención, cuando el gas de síntesis contiene de forma típica en base húmeda > 20 % vol. de CO₂ y posiblemente > 30 % vol. de CO₂, es esencial tener un sistema de retirada de CO₂. La ausencia de un sistema de retirada de CO₂ aumenta significativamente el nivel de diluyente en el gas de síntesis que se alimenta a la unidad de conversión de combustible líquido. Además de reducir los niveles de conversión de H₂ y CO en el reactor que produce el producto combustible, el CO₂ adicional requerirá equipos más grandes (conducciones y reactores). Estas operaciones para la eliminación de impurezas se pueden llevar a cabo en reactores aparte, o dos o más de ellos pueden llevarse a cabo en el mismo reactor, dependiendo de la tecnología empleada.

La corriente 15 gaseosa acondicionada enfriada resultante contiene al menos hidrógeno y monóxido de carbono. La composición exacta puede variar ampliamente dependiendo de la materia prima de biomasa, el tipo de gasificador, las etapas de procesamiento intermedias, y las condiciones de funcionamiento. La corriente 15 contiene, de forma típica, (con respecto a la sustancia seca) de 20 a 50 % vol. de hidrógeno y de 10 a 45 % vol. de monóxido de carbono. La corriente 15 de forma típica también contiene dióxido de carbono en cantidades de < 1 a 35 % vol.

La corriente 15 se introduce a continuación en el reactor 10 en donde se produce el producto combustible. Preferiblemente, el producto combustible es producido mediante un proceso de conversión catalítica, p. ej., de Fischer-Tropsch. Sin embargo, la presente invención es ventajosa también cuando el producto combustible se produce mediante fermentación u otros mecanismos de conversión. Si se utiliza un proceso de conversión catalítica, la corriente 15 pueden requerir un cierto grado de compresión antes de ser alimentada al reactor 10 dependiendo de la presión de la corriente 15. Si el producto final es un combustible de tipo diésel, puede ser suficiente una sola etapa de compresión. Para los alcoholes, por ejemplo, metanol, etanol, pueden ser necesarias 2 - 3 etapas de compresión.

Considerando la conversión de Fischer-Tropsch en general, la reacción de Fischer-Tropsch puede llevarse a cabo en cualquier reactor que pueda admitir las temperaturas y presiones empleadas. La presión en el reactor es de forma típica de entre 2,06 MPa y 10,34 MPa (300 psia y 1500 psia), mientras que la temperatura puede estar

entre 204 °C y 371 °C (400 °F y 700 °F). El reactor contendrá por tanto un catalizador de Fischer-Tropsch, que estará en forma de partículas. El catalizador puede contener, como su componente de catalizador activo, Co, Fe, Ni, Ru, Re y/o Rh. El catalizador puede promoverse con uno o más promotores seleccionados de un metal alcalino, V, Cr, Pt, Pd, La, Re, Rh, Ru, Th, Mn, Cu, Mg, K, Na, Ca, Ba, Zn y Zr. El catalizador puede ser un catalizador sobre soporte, en cuyo caso el componente catalizador activo, por ejemplo, Co, está soportado sobre un soporte adecuado tal como alúmina, titania, sílice, óxido de cinc, o una combinación de cualquiera de estos.

En la conversión de Fischer-Tropsch, el hidrógeno y el monóxido de carbono en la corriente 15 reaccionan bajo presión en presencia de un catalizador a una temperatura de reacción en el intervalo indicado para producir una mezcla de alcoholes, o mezclas de alcanos y alquenos, que pueden contener de 1 a más de 60 átomos de carbono. También se producen agua y dióxido de carbono.

Cuando la reacción de Fischer-Tropsch es exotérmica, las bobinas de enfriamiento que producen vapor están preferiblemente presentes en los reactores de Fischer-Tropsch para eliminar el calor de la reacción. En algunos tipos de reactores se añade preferiblemente un catalizador fresco al reactor 10 cuando se requiere sin interrumpir el proceso para mantener alta la conversión de los reactivos y para garantizar que la distribución de tamaño de partículas de las partículas del catalizador se mantiene sustancialmente constante. En otros tipos de reactores, tales como reactores de lecho compactado, esta adición de catalizador fresco no es necesaria; en su lugar, el catalizador se retira y se sustituye periódicamente

El modo de llevar a cabo una variante de la reacción de Fischer-Tropsch para producir alcoholes a partir de gas de síntesis es bien conocido y ha sido practicado durante varios años. Una descripción útil es la de "Synthesis of Alcohols by Hydrogenation of Carbon Monoxide". R. B. Anderson, J. Feldman y H. H. Storch, Industrial & Engineering Chemistry, vol. 44, n.º. 10, págs. 2418 - 2424 (1952). Varias patentes describen también diferentes aspectos del proceso de conversión de Fischer-Tropsch que pueden practicarse para producir alcoholes, incluido etanol. Por ejemplo, la patente US-4.675.344 proporciona detalles sobre las condiciones de proceso, p. ej., temperatura, presión, velocidad espacial, así como la composición del catalizador para optimizar el proceso de Fischer-Tropsch para aumentar la producción de alcoholes de C2 a C5 frente al metanol. Esta patente también indica que una relación de hidrógeno: monóxido de carbono deseable en la corriente de alimentación de gas está en el intervalo de 0,7:1 a 3:1. La patente US-4.775.696 describe una composición de catalizador novedosa y un procedimiento para la síntesis de alcoholes mediante la conversión de Fischer-Tropsch. La patente US-4.831.060 y la patente US-4.882.360 proporcionan amplia información sobre la composición de catalizador preferida y procedimientos de síntesis para producir una mezcla de productos con una mayor relación de alcoholes C2-5 frente a metanol. El catalizador comprende de forma típica:

- (1) Un metal catalíticamente activo de molibdeno, tungsteno o renio, en forma libre o combinada;
- (2) Un metal co-catalítico de cobalto, níquel o hierro, en forma libre o combinada;
- (3) Un promotor de Fischer-Tropsch, por ejemplo, metales alcalinos o alcalinotérreos, tales como potasio;
- (4) Un soporte opcional, p. ej., alúmina, gel de sílice, tierra de diatomeas.

El uso de la composición de catalizador anterior proporciona tanto tasas de producción elevadas como selectividades altas.

Cuando el producto combustible deseado es metanol, la conversión catalítica se efectúa de modo conocido para favorecer la formación de metanol, tal como llevando a cabo la reacción con un catalizador de cobre-cinc.

La estequiometría global para la producción de alcoholes a partir de gas de síntesis utilizando el proceso de Fischer-Tropsch puede resumirse del siguiente modo ("Thermochemical Ethanol via Indirect Gasification and Mixed Alcohol Synthesis of Lignocellulosic Biomass". S. Phillips, A. Aden, J. Jechura, D. Dayton y T. Eggeman Technical Report, NREL/TP-510-41168, abril 2007):



Como puede observarse en esta estequiometría, la relación molar óptima de hidrógeno a monóxido de carbono en el gas de síntesis es 2:1. Una relación ligeramente inferior se compensa en cierta medida con los catalizadores utilizados en la producción de alcohol mezclado (p. ej., sulfuro de molibdeno), que son conocidos por proporcionar cierta actividad de cambio agua-gas. La reacción de cambio agua-gas, mostrada a continuación:



en el reactor de Fischer Tropsch aumenta eficazmente la relación hidrógeno: monóxido y, en consecuencia, aumenta la conversión de gas de síntesis a etanol.

Si se desea, la corriente 15 puede alimentarse en una o más de una ubicación en el reactor o reactores que forman el combustible deseado (no mostrados).

La mezcla de productos formados en el reactor 10 se representa en la Figura 1 como corriente 17. Esta corriente 17 se trata en la unidad 12 de recuperación de producto para recuperar la corriente 21 del producto deseado, tal como etanol, así como la corriente 23 de líquido y/o subproductos sólidos (tales como alcanos y/o alcoholes de cadena más larga, p. ej., nafta), y la corriente 19 de subproductos gaseosos. La etapa 12 se muestra separada del reactor 10, pero en la práctica la reacción de Fischer-Tropsch/catalítica y la separación posterior de productos se pueden llevar a cabo en una unidad de procesamiento global que incluye una serie de más de una operación. La recuperación del producto deseado en la etapa 12 se lleva a cabo por destilación u otras técnicas que son familiares para los expertos de este campo. En la etapa 12, los componentes de la corriente 17 también pueden someterse a tratamiento, tal como hidrocracking, hidrotreamiento e isomerización, dependiendo de los productos finales deseados y sus cantidades relativas deseadas. Otra configuración podría incluir el uso de un reactor de fermentación en la unidad 10. El producto final en este caso es, de forma típica, etanol. Aquí, la unidad 12 incluirá, de forma típica, un separador gas-líquido, una columna de destilación y un tamiz molecular. El gas de cola sin reaccionar del separador de gas-líquido constituye la corriente 19 y, cuando se usa, la corriente 25.

La corriente gaseosa 19 comprende al menos uno de hidrógeno, monóxido de carbono, vapor de agua, e hidrocarburos ligeros, tales como metano y/o hidrocarburos C₂ - C₈ con 0 a 2 átomos de oxígeno. Para cada componente de la corriente 19, la cantidad total de los mismos se puede haber formado en el reactor 10, o toda la cantidad puede haber sido alimentada al reactor 10 y no haber reaccionado en el mismo, o la cantidad del componente puede ser una combinación de cantidades formadas y cantidades alimentadas al reactor 10 y que no han reaccionado en el mismo.

La corriente 25, que es al menos una parte o posiblemente toda la corriente 19, puede emplearse en la unidad 4 como combustible que se quema o se hace reaccionar de cualquier otra manera para proporcionar calor, como se describe en la presente descripción con respecto a la presente invención. La corriente 25 o una parte de la corriente 25 puede alimentarse como combustible 205 (véase la Figura 2) que se alimenta al generador 202 de oxígeno caliente y se quema en el generador 202 de oxígeno caliente descrito en la presente descripción. La corriente 25, o una parte de la corriente 25, se puede alimentar a la corriente 5 que se alimenta a continuación a la unidad 4. La corriente 23 se puede utilizar como reactivo en otras operaciones, se puede utilizar como combustible en otras etapas del proceso, o se puede quemar.

El vapor (corriente 31) formado a partir de la corriente 30 de agua que se utiliza para eliminar el calor del reactor 10 se puede alimentar, opcionalmente, a la unidad 4 o a la unidad 2 de gasificación.

Con referencia de nuevo a la Figura 1, en la unidad 4 (también denominada en la presente descripción unidad de reformado) la presente invención aporta oxígeno y calor suplementario a la corriente 5 de gas de síntesis. El calor suplementario puede proporcionarse de diversas maneras, como se describe en la presente descripción. El calor suplementario puede proporcionarse mediante transferencia de calor directa de calor de combustión de combustible y oxidante suplementarios añadidos al gas de síntesis (es decir, los productos de la combustión están contenidos dentro de la corriente de gas de síntesis). De forma alternativa, se puede utilizar calentamiento eléctrico (plasma) o transferencia indirecta de calor de calor de combustión (de generación por separado) para transferir calor al gas de síntesis. También se añade un oxidante, preferiblemente oxígeno en una corriente que comprende al menos 90 % vol. de oxígeno, al gas de síntesis para la oxidación parcial de metano y alquitranes. Opcionalmente, se pueden añadir reactivos secundarios, tales como vapor o hidrocarburos, a la unidad de reformado para ajustar las características del gas de síntesis al procesamiento corriente abajo.

En una modalidad preferida, el calor suplementario se proporciona al mismo tiempo que el oxidante para la oxidación parcial mediante el uso de un generador de oxígeno caliente. Inyectando tanto el calor como el oxidante en el gas de síntesis al mismo tiempo que el generador de oxígeno caliente, es posible mejorar el mezclado, acelerar la cinética de oxidación y acelerar la cinética del reformado de metano y alquitranes en la corriente de gas de síntesis.

Con referencia a la Figura 2, para proporcionar una corriente 201 de alta velocidad de oxígeno caliente, la corriente 203 de oxidante que tiene una concentración de oxígeno de al menos 30 por ciento en volumen y, preferiblemente, al menos 85 por ciento en volumen se suministra a un generador 202 de oxígeno caliente que es, preferiblemente, una cámara o conducto que tiene una entrada 204 para el oxidante 203 y tiene una boquilla 206 de salida para la corriente 201 de oxígeno caliente. Con máxima preferencia, el oxidante 203 es oxígeno técnicamente puro y que tiene una concentración de oxígeno de al menos 99,5 por ciento en volumen. El oxidante 203 alimentado al generador 202 de oxígeno caliente tiene una velocidad inicial que está generalmente en el intervalo de 55 a 329 km/h (de 50 a 300 pies por segundo [fps]) y será de forma típica inferior a 219 km/h (200 fps).

La corriente 205 de combustible se suministra al generador 202 de oxígeno caliente a través de un conducto 207 de combustible adecuado que termina en una boquilla 208 que puede ser cualquier boquilla adecuada generalmente utilizada para la inyección de combustible. El combustible puede ser cualquier fluido combustible, ejemplos de los cuales incluyen gas natural, metano, propano, hidrógeno y gas de horno de coque, o puede ser una corriente de proceso tal como la corriente 25 obtenida a partir de la corriente 19. Preferiblemente, el combustible es un combustible gaseoso. También se pueden usar combustibles líquidos tales como el aceite

combustible número 2 o corriente 23 de subproducto, aunque sería más difícil mantener un buen mezclado y una combustión asegurada y sin riesgos con el oxidante con un combustible líquido que con un combustible gaseoso.

5 El combustible 205 suministrado al generador 202 de oxígeno caliente se quema en este con el oxidante 203 produciendo productos de reacción de calor y combustión, tales como dióxido de carbono y vapor de agua.

10 Los productos de reacción de combustión generados en el generador 202 de oxígeno caliente se mezclan con el oxígeno sin reaccionar del oxidante 203, proporcionando así calor al oxígeno restante y aumentando su temperatura. Preferiblemente, el combustible 205 se suministra al generador 202 de oxígeno caliente a una velocidad que es adecuada para sostener una llama estable para la disposición de la boquilla 208 dentro de generador 202 en cada caso particular. La velocidad del combustible en la boquilla 208 sirve para arrastrar oxidante a la reacción de combustión, estableciendo por lo tanto una llama estable. La velocidad del combustible permite un arrastre adicional de los productos de reacción de combustión y el oxidante en la reacción de combustión; mejorando esto el mezclado de los productos de reacción de combustión en caliente con el oxígeno restante dentro del generador 202 de oxígeno caliente y, por lo tanto, un calentamiento más eficaz del oxígeno restante.

20 Generalmente, la temperatura del oxidante restante dentro del generador 202 de oxígeno caliente se aumenta en al menos aproximadamente 278 °C (500 °F) y, preferiblemente, en al menos aproximadamente 556 °C (1000 °F). La corriente 201 de oxígeno caliente obtenida de este modo se hace pasar del generador 202 de oxígeno caliente a la unidad 4 a través de una abertura o boquilla 206 adecuada como una corriente de oxígeno caliente de alta velocidad que tiene una temperatura de al menos 1093 °C (2000 °F). Generalmente, la velocidad de la corriente de oxígeno caliente estará en el intervalo de 549 a 4938 km/h (de 500 a 4500 pies por segundo [fps]), y superará de forma típica la velocidad de la corriente 203 en al menos 329 km/h (300 fps).

25 La composición de la corriente de oxígeno caliente depende de las condiciones en las que se genera la corriente, pero preferiblemente contiene al menos 50 % vol. de O₂. La formación de la corriente de oxígeno caliente de alta velocidad se puede llevar a cabo según la descripción de la patente US-5.266.024.

30 Utilizando calor suplementario junto con un oxidante pueden tener lugar las reacciones de oxidación parcial del reformado, consumiéndose al mismo tiempo menos cantidad del CO y del H₂ que están en el gas de síntesis crudo que se alimenta a la unidad 4 de reformado.

35 El calor suplementario debe ser superior al proporcionado por el simple precalentamiento de oxígeno a 316 °C (600 °F), (p. ej., más de 290,75 kJ/kg de O₂ de oxígeno añadido [125 de Btu/lb]). Aumentando la temperatura en la unidad de reformado utilizando calor suplementario se mejora la cinética del reformado, y por lo tanto se aumenta la eficacia de la unidad del reformado en la conversión de alquitrán y metano a gas de síntesis.

40 La velocidad de inyección del oxidante suplementario se controla preferiblemente para reformar el metano y los alquitranes para formar especies tales como CO y H₂, reduciendo al mismo tiempo la formación de CO₂ y H₂O que representa el consumo de especies deseables.

45 Este método de suministro de calor y oxígeno tiene un número de ventajas. Primero, la corriente oxidante caliente actúa como un portador de calor para inyectar calor al gas de síntesis crudo. Segundo, la corriente oxidante caliente contiene radicales resultantes de la combustión del combustible, que se ha demostrado mejoran la cinética de reacción y el reformado del alquitrán. El potente chorro de oxidante caliente a altísima velocidad también mejora el mezclado entre el oxidante y el gas de síntesis. De forma apropiada, el chorro de alta velocidad también puede utilizarse para inyectar reactivos secundarios tales como vapor utilizando el chorro de alta velocidad para mezclar el oxidante con los reactivos secundarios puesto que también reacciona con el gas de síntesis.

50 La Figura 3 representa una unidad 301 de reformado especialmente diseñada preferida en la que una corriente 201 de oxígeno caliente (que también contiene opcionalmente vapor) puede mezclarse con el gas 5 de síntesis procedente de la gasificación de biomasa. Esta unidad 301 de reformado se diseñaría para proporcionar un tiempo de permanencia alto minimizando al mismo tiempo los requisitos de coste de capital. El diseño de la unidad de reformado debería facilitar la mezcla de la corriente 201 con el gas 5 de síntesis crudo, así como la reacción de la mezcla de corrientes 201 y 5. Un modo de lograrlo sería proporcionar una zona 303 de mezclado turbulento de transición en la que el oxígeno caliente alimentado como corriente 201 y el gas de síntesis alimentado como corriente 5 se mezclan y se calinan. Esta zona 303 podría ser simplemente un conducto o pasaje con revestimiento refractario bien diseñado. El diseño óptimo de la zona 303 de transición puede depender del tamaño de la unidad 4 del reformado. En algunos casos, especialmente con unidades de reformado más pequeñas, puede ser posible utilizar un único chorro de oxígeno caliente en cualquier ubicación dada para mezclar con el de gas de síntesis. Las instalaciones más grandes pueden requerir múltiples chorros de oxígeno caliente en cualquier lugar determinado. En todos los casos esta zona 303 debe diseñarse para minimizar el "cortocircuito" o derivación del gas de síntesis alrededor del o de los chorro(s) oxidante(s). El gas de síntesis en derivación por la zona de mezclado entrará y saldrá de la unidad del reformado sin reaccionar y reducirá la eficacia global de la unidad de reformado. Se pueden utilizar herramientas de diseño común, tales como la computational fluid dynamics (dinámica de fluidos computacional - CFD) para garantizar un correcto mezclado. La

5 zona 303 de transición también debe diseñarse para minimizar la pérdida de calor. Finalmente, la modelización cinética ha sugerido que la eficacia global de reformado mejora si las paredes interiores de la sección de la zona 303 de transición irradian calor a la ubicación del chorro 201 para mejorar el inicio de las reacciones de reformado. Estas simulaciones cinéticas también parecen indicar que una parte sustancial del reformado tiene lugar dentro del o de los chorro(s) oxidante(s) ya que el gas de síntesis es arrastrado al chorro o chorros 201.

10 Una vez que la reacción entre el gas 5 de síntesis y el oxidante caliente 201 ha consumido el oxígeno del oxidante caliente, la mezcla de gas caliente resultante entra en una sección 305 de reformado donde se producen reacciones de reformado, tales como las reacciones de reformado de metano y el cambio de agua-gas. Esta unidad de reformado puede o puede no contener un catalizador de reformado. Se puede suministrar calor u oxidante adicional a la unidad de reformado para optimizar la eficacia global de reformado. El tiempo de residencia en la unidad de reformado debería ser lo mayor posible (2-3 segundos). Además, tanto la zona 303 de transición como la sección 305 de reformado deben diseñarse de modo que se minimice la deposición de material carbonizado/ceniza transportados desde el gasificador salvo que se incluyan medidas para eliminar la ceniza durante el funcionamiento.

15 Existen numerosas modalidades alternativas de la presente invención. La aplicabilidad de cada alternativa depende de la combinación de las características del gas de síntesis crudo (temperatura y composición) y el diseño de la unidad de reformado. Las alternativas preferidas se describen más adelante.

20 Inyección aparte de calor y oxidante

25 Una alternativa es añadir el calor suplementario como calor de combustión producido mediante combustión de combustible y oxidante que tiene un contenido de oxígeno de al menos 90 % vol. dentro de la unidad 4 de reformado, utilizando un quemador adecuado (conocido como un quemador de oxicomcombustible) mientras se alimenta por separado a la unidad de reformado oxígeno requerido para las reacciones de oxidación/reformado parcial. El quemador de oxicomcombustible de quemado en la corriente de gas de síntesis se utiliza para elevar la temperatura del gas de síntesis. Se inyecta oxígeno por separado para la oxidación parcial del metano y/o los alquitranes. Dado que los radicales de combustión de oxicomcombustible se inyectan aparte del oxígeno para la oxidación parcial, puede retardarse el inicio de las reacciones de oxidación parcial. Esto daría lugar a la necesidad de un tiempo de permanencia mayor para lograr un determinado nivel de reformado. La inyección aparte de calor (quemador de oxicomcombustible) y oxígeno podría emplearse para evitar puntos calientes en la unidad de reformado.

Adición de combustible y oxígeno suplementarios a gas de síntesis además de oxidante

35 Otra realización de la presente invención es añadir combustible y oxígeno suplementarios directamente al gas de síntesis en la unidad 4 de reformado, sin el uso de un quemador. A temperaturas suficientemente altas se producirá la combustión del combustible y el oxígeno en la unidad de reformado y aumentará la temperatura de la unidad de reformado. Sería necesario alimentar suficiente oxígeno para producir la combustión del combustible añadido y oxidar parcialmente el metano y/o los alquitranes. Dado que la liberación de calor en este modo es más "difusa", se requerirían tiempos de permanencia bastante altos para que sea eficaz. Los datos experimentales obtenidos para esta modalidad sugieren que para una unidad de reformado de tiempo de permanencia alto este modo alternativo pueda proporcionar incrementos de rendimientos de gas de síntesis comparables a la modalidad óptima (inyección de oxígeno caliente). Sin embargo, si el combustible es menos reactivo (tal como el metano) entonces el oxígeno suplementario puede reaccionar de hecho con componentes más reactivos del gas de síntesis, tales como el hidrógeno, antes de que pueda reaccionar con el combustible objetivo.

Calentamiento sin combustión de gas de síntesis con adición de oxígeno

50 Aunque muchas de las modalidades de la presente invención proporcionan calor suplementario al gas de síntesis mediante la combustión de un combustible suplementario, también es posible aumentar la temperatura del gas de síntesis (junto con la inyección de oxígeno) mediante métodos sin combustión. Por ejemplo, podrían utilizarse elementos calentadores eléctricos. Dado que estos elementos se emplearían en entornos en condiciones extremas, esta opción es menos atractiva. El calor también podría añadirse al gas de síntesis crudo mediante el uso de un dispositivo de plasma, con o sin la inyección simultánea de los oxidantes o reactivos secundarios. Si la adición de calor sin combustión se separa significativamente de la inyección oxidante, se puede producir una formación inaceptable de carbón (hollín) debido al cracking de los alquitranes antes de que se produzcan reacciones de reformado.

Calentamiento indirecto de gas de síntesis con adición de oxígeno

60 El calor también puede añadirse al gas de síntesis mediante métodos indirectos, lo cual significa que el dispositivo generador de calor o los productos de combustión no están en contacto directo con el gas de síntesis. Entre sus ejemplos figura la combustión de un combustible suplementario con un oxidante, que podría ser aire o una corriente gaseosa que tenga un contenido de oxígeno mayor que el del aire, en tubos colocados en la corriente de gas. Este proceso puede ser atractivo desde un punto de vista del funcionamiento ya que podría utilizarse cualquier combustible (incluidos sólidos) y cualquier oxidante (incluido el aire). Sin embargo, desde un punto de vista termodinámico es el método menos eficiente para calentar el gas de síntesis ya que la temperatura de salida del

calentador será bastante alta (incluso con precalentamiento de aire). Las temperaturas de proceso altas también generarán importantes restricciones en términos de materiales y pueden hacer este método poco práctico.

Adición de reactivos secundarios junto con calor suplementario y oxígeno

5 Se puede integrar inyección de reactivos secundarios con la invención actual para ajustar las características del gas de síntesis final. Por ejemplo, se ha demostrado que la modelización cinética sugiere que la inyección de vapor (especialmente vapor que se ha calentado con un quemador de oxcombustible) aumenta el rendimiento de hidrógeno aumentando al mismo tiempo significativamente la relación de H₂/CO. La inyección de hidrocarburos, tales como metano o grandes cantidades de gas de cola en la corriente 19, pueden también aumentar el rendimiento de hidrógeno aumentando al mismo tiempo la cantidad global de gas de síntesis (CO + H₂). El aumento en el rendimiento de gas de síntesis asociado con la adición de hidrocarburo reduce la concentración del CO₂ en el gas de síntesis final, lo que reduce los costes de retirada de CO₂.

15 Mejorando la cinética de reformado (mediante el uso de calor suplementario) la presente invención permite el reformado de alquitranes y metano en dispositivos donde los oxidantes serían menos eficaces. Por ejemplo, el calor y los antioxidantes se pueden inyectar en el espacio superior situado encima del gasificador, o en un conducto corriente abajo del gasificador, donde el tiempo de permanencia sería muy corto. En estas condiciones, sería posible g una mejora significativa en el reformado con la presente invención en comparación con la inyección de oxígeno sin calor.

20 La temperatura y la cantidad de oxidante precalentado puede optimizarse a partir del uso final del gas de síntesis "lavado". Un extremo es el reformado suave de alquitranes con altas temperaturas de condensación para facilitar el uso de gas de síntesis "sucio" en sistemas de combustión. Dado que los alquitranes se pueden reformar más fácilmente, se requerirá una menor cantidad de oxígeno para reformar solo alquitrán. El otro extremo es la conversión completa de metano y alquitranes a CO + H₂ para usar en sistemas de procesamiento de productos químicos/combustibles corriente abajo.

30 Cabe señalar que el CO₂ en el gas de síntesis es un diluyente en la etapa de conversión. Dependiendo del contenido de CO₂ en el gas de síntesis, la etapa de limpieza final puede implicar la retirada de CO₂. Una operación básica económica para sistemas de gasificación a pequeña escala. Un sistema está disponible comercialmente y de forma típica emplea disolventes físicos, p. ej., metanol, o disolventes químicos, p. ej., aminas. Para algunas corrientes de gas de síntesis, especialmente las de altas concentraciones de CO₂, se prevé reducir con la presente invención significativamente el contenido de CO₂ en el gas de síntesis procedente del gasificador de biomasa. Para estas corrientes de gas de síntesis, esta reducción en el caudal de CO₂ reducirá significativamente el consumo de energía (tasas de reciclado y energía de regeneración) del sistema de retirada de CO₂ o eliminar potencialmente la necesidad de retirada de CO₂ por completo.

40 Para estas corrientes de gas de síntesis de alto contenido en CO₂, con el empleo de la unidad de reformado con el generador de oxígeno caliente como se ha descrito en la presente descripción, con velocidades de inyección de O₂ adecuadas, se puede disminuir los niveles de CO₂ de >30 % vol. a < 15 % vol., lo que en consecuencia reduce el tamaño del sistema de retirada de CO₂ en comparación con el que sería necesario para un gas de síntesis de alta concentración de CO₂. En algunos casos, puede ser ventajoso eliminar por completo el sistema de retirada de CO₂, siempre que el proceso de conversión de combustible permita acomodar el diluyente adicional en la corriente de gas de síntesis. Es importante observar que la reducción de los niveles de CO₂ con las corrientes de gas de síntesis de alta concentración (>20 %) de CO₂ va acompañada de un aumento simultáneo de los niveles de CO, lo que reducirá la relación eficaz de H₂/CO (posiblemente afectando la eficiencia del proceso Fischer-Tropsch u otras operaciones de producción de combustible). Sin embargo, esto se puede compensar por la adición de H₂ o gas de síntesis rico en H₂ al gas de síntesis tratado que se alimenta al reactor de producción de combustible. Por lo tanto, para las corrientes de gas de síntesis crudo con altas concentraciones de CO₂ puede ser ventajoso utilizar oxígeno caliente solo (sin vapor sobrecalentado) para el reformado.

50 La presente invención tiene varias ventajas frente a la técnica anterior. En primer lugar, para mejorar el reformado de alquitranes y metano la temperatura de la unidad de reformado debe ser mayor que la temperatura de salida del gas de síntesis típica de los gasificadores de baja temperatura. Inyectando oxidante, aire u oxígeno, frío en el gas de síntesis, la técnica anterior utiliza esencialmente una parte del gas de síntesis como "combustible" para precalentar el resto a la temperatura de funcionamiento de la unidad del reformado. En la presente invención se evita este consumo de gas de síntesis proporcionando un medio alternativo de calentamiento del gas de síntesis. En el modo óptimo se inyectan el calor y el oxígeno en el gas de síntesis simultáneamente mediante el uso de un generador de oxígeno caliente como se describe en la presente descripción. El chorro de oxígeno reactivo caliente resultante procedente del generador de oxígeno caliente permite reducir drásticamente el tiempo de mezclado y acelerar la cinética de oxidación y de reformado. Esta oxidación y reformado acelerados con oxígeno caliente también permite que el reformado de alquitrán y metano se produzca con tiempos de permanencia mucho menores y temperaturas inferiores que con el oxígeno frío de la técnica anterior.

65 Otra ventaja de la presente invención está relacionada con la mayor flexibilidad de funcionamiento del proceso. Mediante la adición de calor y oxígeno al gas de síntesis de forma independiente (aunque sea de forma simultánea) se puede variar la proporción de cada uno de ellos dependiendo de las condiciones del gasificador. Por ejemplo, si la temperatura de

entrada al gasificador del gas de síntesis aumenta debido a cambios en el funcionamiento del gasificador, se puede reducir la cantidad de calor suplementario. La flexibilidad inherente de la invención permite a un operador ajustar fácilmente parámetros, tales como el calor suplementario total, la cantidad de oxidante, y la cantidad de reactivos secundarios en respuesta a cambios en la materia prima del gasificador, composición de gas de síntesis crudo, o composición deseada del gas de síntesis reformado. Finalmente, la presente invención permite aumentar la producción de hidrógeno incremental en comparación con la técnica anterior, utilizando al mismo tiempo la misma cantidad de oxidante.

El concepto propuesto efectúa un reformado eficaz de CH₄, alquitrán y otras especies de hidrocarburo a H₂ y CO, medido en términos de incremento de H₂ y CO y H₂ combinados. También, para corrientes de gas de síntesis seleccionadas y a velocidades de adición de oxígeno adecuadas, se produce una reducción significativa en los niveles de CO₂ en el gas de síntesis, lo que se puede traducir en último término en un aumento de los niveles globales de conversión de carbono de la biomasa en el combustible líquido deseado. La reducción en la concentración de CO₂ puede también lograrse mediante el uso de reactivos secundarios en combinación con calor suplementario y oxígeno. Por ejemplo, se podría utilizar un combustible tal como metano o corriente 19 de gas de cola para aumentar el volumen de gas de síntesis, y potencialmente reformar parte del CO₂ de salida, de modo que se reduzcan los niveles de CO₂ en el gas de síntesis resultante.

La presente invención aumenta la eficacia global del proceso de conversión de biomasa a combustibles alternativos, tales como combustibles de transporte. Nominalmente, hasta 50 % de la energía del gas de síntesis procedente de un gasificador de biomasa está contenida en alquitranes, CH₄ y otras especies de hidrocarburo. El reformado del alquitrán, el metano, y otros hidrocarburos, aumenta el caudal de gas de síntesis y permite la producción de una mayor cantidad de producto combustible para una cantidad dada de biomasa. Al utilizar el oxidante de forma más eficiente (es decir, obteniendo un mayor rendimiento de gas de síntesis por cantidad de oxidante) el operador puede utilizar menos oxidante y por tanto reducir sus costes, o utilizar la misma cantidad de oxidante y obtener un mayor rendimiento específico. El mayor rendimiento específico permite al operador reducir la velocidad de combustión de biomasa (si la parte de producción de etanol del proceso es limitante) o producir una mayor cantidad de combustibles de transporte bioderivados. Ambas estrategias aumentarán los ingresos para el operador. La flexibilidad inherente de la invención también permite al operador optimizar mejor el sistema en función de la materia prima utilizada de modo que se use solo la mínima cantidad de oxidante. Finalmente, reduciendo el mezclado y aumentando las cinéticas puede ser posible reducir el tamaño de la unidad de reformado en comparación con el uso de aire u oxígeno frío solos.

También se ha determinado que para alguna composición de gas de síntesis crudo, y a velocidades de adición de oxígeno adecuadas, se produce una reducción significativa de los niveles de CO₂ en el gas de síntesis, lo que reduce el tamaño del sistema de retirada de CO₂ en la etapa de limpieza final para los gasificadores que producen estas corrientes de gas de síntesis crudo de alta concentración de CO₂. En algunos casos, permite eliminar por completo la necesidad del sistema de retirada de CO₂, lo que proporciona una reducción significativa en los costes totales de capital y de funcionamiento. También, mediante la conversión de una cantidad del CO₂ a CO en la unidad de reformado, se proporciona más gas de síntesis disponible para la conversión a un combustible líquido, lo que aumenta esencialmente el rendimiento del biocombustible para una cantidad dada de biomasa.

Ejemplo 1

Se evaluó la eficacia de uso del generador de oxígeno caliente anteriormente descrito para el reformado de alquitrán y metano utilizando un modelo cinético. Se asumió que el gas de síntesis crudo salía del gasificador a 816 °C (1500 °F) y tenía la composición mostrada en la Tabla 1. Se modelizaron las especies de alquitrán utilizando C₂H₄ como sustituto. Se asumió que la unidad de reformado era adiabática y tenía un tiempo de permanencia de aproximadamente 2,5 segundos. La Figura 4 ilustra la eficacia del oxígeno caliente para el reformado, sobre la base del CO + H₂ formados. Como puede observarse en la figura, la adición de calor al oxígeno aumenta la eficacia de reformado para una determinada relación estequiométrica de la unidad de reformado. Esta relación estequiométrica de la unidad de reformado (también denominada "SR") se define como el oxígeno libre inyectado al gas de síntesis dividido por la cantidad de oxígeno necesario para la combustión completa del gas de síntesis. Nota: la SR de la unidad de reformado aquí definida no incluye el oxígeno consumido por el combustible suplementario para generar el calor. Aunque se inyecte una cantidad de oxígeno total ligeramente mayor para una SR de la unidad de reformado dada, si se incluye el oxígeno consumido para generar calor, la cantidad es pequeña en comparación con el valor del gas de síntesis añadido.

Tabla 1. Composición de gas de síntesis crudo en estudios de cinética

especie	vol %
H ₂	22,0 %
H ₂ O	13,0 %
CH ₄	15,0 %
CO	14,0 %
CO ₂	34,0 %
C ₂ H ₄	2,0 %

En este ejemplo se puede calcular el calor suplementario para la unidad de reformado para SR=0,21. En estos cálculos se asumió que la temperatura del oxígeno era de 25 °C (77 °F), y no se utilizaron reactivos secundarios de modo que el aporte de calor procedente del precalentado es cero. El aporte de combustible fue de 4140 kJ/kg O₂ (1780 Btu (valor de calentamiento bajo) por libra de oxígeno total inyectado).

El calor sensible a 816 °C (1500 °F) de los productos de reacción procedentes del combustible y el oxígeno fue de 1573 kJ/kg O₂ (473 Btu/lb de oxígeno total). Por lo tanto, en este caso el calor suplementario fue de 3040 kJ/kg O₂ (1307 Btu/lb de oxígeno total).

Si se hubiera incluido un reactivo secundario, tal como vapor, la entalpía del vapor a la temperatura de inyección se habría incluido como entrada. La entalpía del vapor inyectado a la temperatura de gas de síntesis (asumiendo 816 °C (1500 °F)) se habría contado en la parte correspondiente al calor sensible.

Por lo tanto, si la temperatura de vapor inyectado es inferior a la temperatura de gas de síntesis, disminuye el valor del calor suplementario. En la Tabla 2, 2,326 kJ/kg de O₂ es equivalente a 1 Btu/lb O₂.

Tabla 2. Ejemplo de cálculo del calor suplementario

	Calor (Btu/lb O ₂)
Precalentado O₂	0
Combustible	1780
Calor Sensible	-473
Calor suplementario	1307

La Tabla 3 muestra los resultados del modelo cinético para la velocidad de inyección de oxígeno óptima para este caso en concreto. Estos datos ilustran que cuando se combina calentamiento de gas de síntesis con inyección de oxidante la SR óptima (excluido el oxígeno consumido para generar calor) es de hecho inferior que en el caso del oxígeno frío. La generación incremental de hidrógeno y gas de síntesis (moles de H₂ + CO) son también mucho mayores que en el caso del oxígeno frío. Incluso cuando el análisis se lleva a cabo a partir de la inyección de oxígeno total (no mostrado) el oxígeno caliente proporciona mayores rendimientos de gas de síntesis que el oxígeno frío a la misma velocidad de inyección de oxígeno. La relación de H₂/CO del gas de síntesis lavado es mayor para el caso del oxígeno caliente, lo cual puede ser importante para el procesamiento corriente abajo. Además, con esta determinada composición de gas de síntesis crudo, el uso de oxígeno reduce realmente la cantidad y la concentración de CO₂ en el gas de síntesis final, con el oxígeno caliente proporcionando concentraciones de CO₂ incluso menores que el oxígeno frío solo.

Tabla 3. Rendimiento previsto de reformado de oxígeno caliente

	Gas de síntesis crudo	Oxígeno frío	Oxígeno caliente
Especies (% vol)			
H ₂	22,0 %	22,1 %	22,6 %
H ₂ O	13,0 %	29,3 %	28,7 %
CH ₄	15,0 %	0,3 %	0,4 %
CO	14,0 %	34,1 %	34,3 %
CO ₂	34,0 %	15,0 %	13,8 %
C ₂ H ₄	2,0 %		
SR óptima*	—	0,28	0,21
H ₂	1,57	0,62	0,66
H ₂ incremental		29,3 %	47,2 %
Gas de síntesis incremental	—	357,0 %	398,0 %

Otro aspecto de la modalidad óptima es la oportunidad de minimizar el tamaño del dispositivo del reformado, o eliminar por completo la unidad de reformado aparte. Como se ilustra en la Figura 5, cuando el calor se inyecta al mismo tiempo que el oxígeno utilizando el generador de oxígeno caliente como se describe en la presente descripción, una parte sustancial del reformado (observada como el rendimiento incremental de hidrógeno más monóxido de carbono frente al tiempo de permanencia) se lleva a cabo en el 1/2 segundo - 1 segundo inicial. Para estos datos, el oxígeno caliente A se define con una relación estequiométrica (oxígeno total alimentado dividido por la cantidad requerida para quemar el combustible inyectado) de 6. El oxígeno caliente B tiene una relación estequiométrica de 3. De hecho, la cantidad de reformado con oxígeno caliente es mucho mayor que con oxígeno frío para tiempos de residencia cortos. Por lo tanto, con la inyección de oxígeno caliente, es posible conseguir reformado del gas de síntesis derivado de biomasa mediante inyección en el conducto de salida del gasificador, o mediante la inyección de oxígeno caliente en la parte de "francobordo" o sobrealzado

situada en la parte superior del gasificador si está presente. Esto daría lugar a una reducción sustancial en el coste de capital y en la complejidad del sistema, y es más atractivo para instalaciones de retroadaptación.

REIVINDICACIONES

1. Un método de tratamiento de gas de síntesis, que comprende
 - 5 (A) proporcionar una corriente de gas de síntesis crudo obtenido por gasificación de material de alimentación carbonáceo, en donde la corriente de gas de síntesis crudo puede contener opcionalmente alquitranes, y comprende hidrógeno y CO así como uno o más hidrocarburos ligeros seleccionados del grupo que consiste en metano, hidrocarburos que contienen 2 o 3 átomos de carbono, y mezclas de los mismos; y
 - 10 (B) mezclar combustible y oxígeno y combustión de una parte del oxígeno en la mezcla con dicho combustible para formar una corriente oxidante caliente que tiene una temperatura de al menos 1093 °C (2000 °F) y que contiene oxígeno y productos de dicha combustión, y alimentar dicha corriente oxidante caliente a dicha corriente de gas de síntesis crudo, transmitiendo al mismo tiempo calor a la corriente de gas de síntesis crudo a una velocidad superior a 290,75 kJ/kg (125 BTU por libra) de oxígeno añadido, y oxidando parcialmente uno o más de dichos hidrocarburos ligeros para aumentar las cantidades de hidrógeno y CO en el gas de síntesis convirtiendo al mismo tiempo alquitranes si están presentes en productos de menor peso molecular incluidos hidrógeno y CO, en donde dicha transmisión de calor a la corriente de gas de síntesis crudo comprende la combustión de combustible y oxidante comprendiendo al menos 90 % vol. de oxígeno en un quemador para producir una llama que calienta dicha corriente de gas de síntesis crudo, añadiendo al mismo tiempo oxígeno a dicha corriente de gas de síntesis crudo.
2. Un método según la reivindicación 1 en donde dicho combustible que se mezcla con oxígeno y se quema para formar dicha corriente oxidante caliente, comprende subproductos gaseosos formados en la producción de productos combustibles a partir de gas de síntesis formado en la etapa (B).
3. Un método según la reivindicación 1 en donde la etapa (B) comprende añadir combustible y oxígeno a dicho gas de síntesis crudo y la combustión de dicho combustible añadido después de añadirlo a dicha corriente de gas de síntesis crudo.
4. Un método según la reivindicación 3 en donde dicho combustible que se añade a dicho gas de síntesis crudo comprende subproductos gaseosos formados en la producción de productos combustibles a partir de gas de síntesis formado en la etapa (B).
5. Un método según la reivindicación 1 en donde dicho combustible que se quema en dicho quemador comprende subproductos gaseosos formados en la producción de productos combustibles a partir de gas de síntesis formado en la etapa (B).
6. Un método según la reivindicación 1 en donde la etapa (B) comprende calentar, mediante transferencia indirecta de calor, oxígeno que se añade a dicha corriente de gas de síntesis crudo.
7. Un método según la reivindicación 1 que comprende, además, alimentar gas de síntesis tratado producido en la etapa (B) a un reactor que produce producto combustible a partir de dicho gas de síntesis tratado, en donde dicho reactor también produce un gas de cola y corriente de subproducto líquido, de los cuales una parte de todo se añade al gas de síntesis crudo y se quema para proporcionar calor en la etapa (B).
8. Un método según la reivindicación 7 en donde dicho reactor produce uno o más productos seleccionados del grupo que consiste en metanol, etanol y líquidos de F-T.
9. Un método según la reivindicación 1 en donde la corriente de gas de síntesis crudo contiene alquitranes.
10. Un método según la reivindicación 1 o 9 que comprende, además, convertir gas de síntesis producido en la etapa (B) en producto combustible.
11. Un método según la reivindicación 1 en donde dicha corriente de gas de síntesis crudo contiene alquitranes, y en donde los alquitranes en dicha corriente de gas de síntesis crudo se convierten en productos de menor peso molecular.

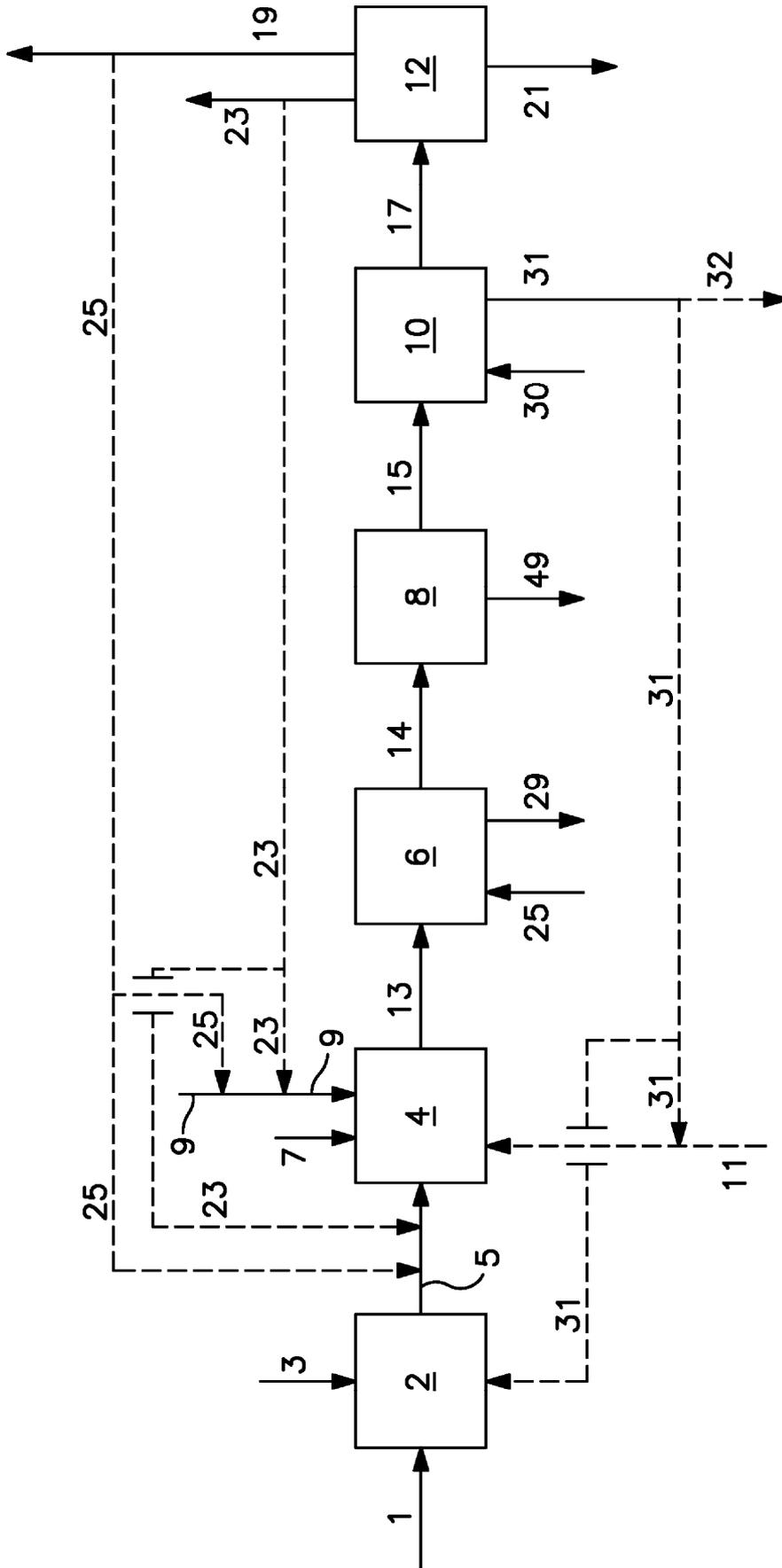


FIG. 1

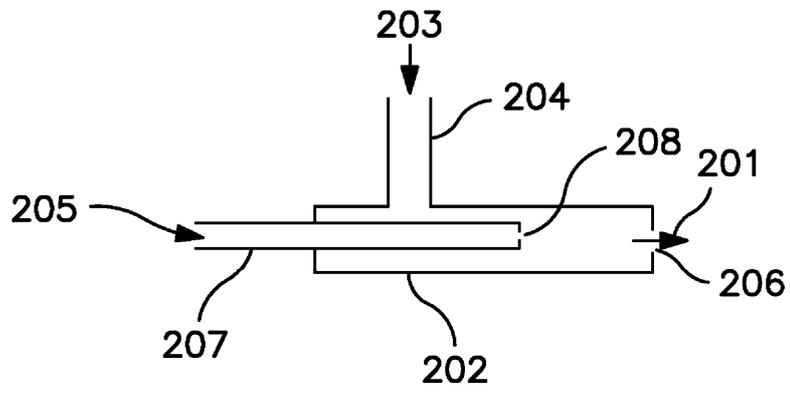


FIG. 2

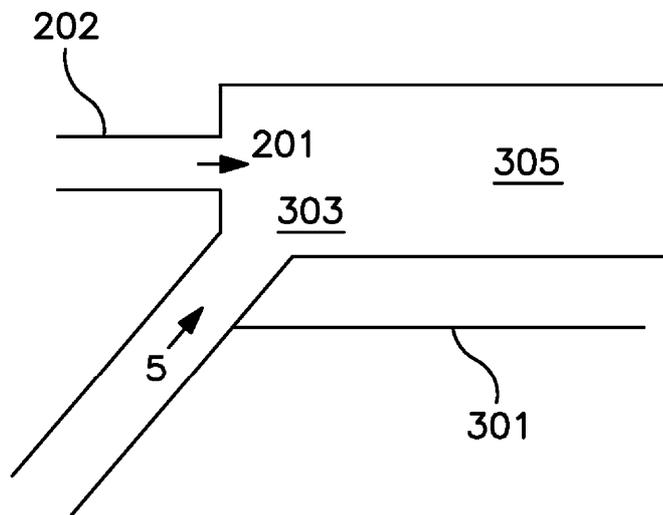


FIG. 3

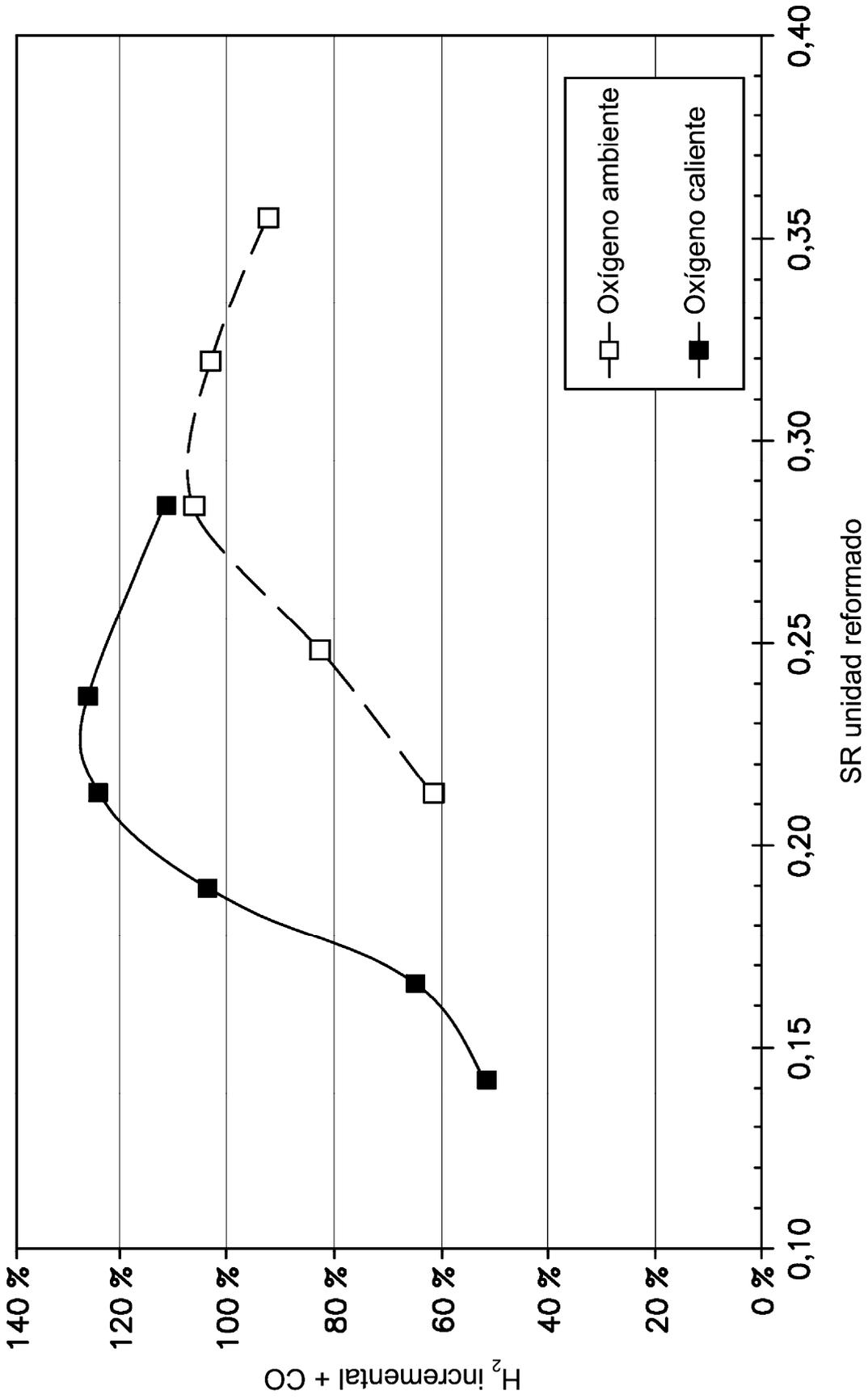


FIG. 4

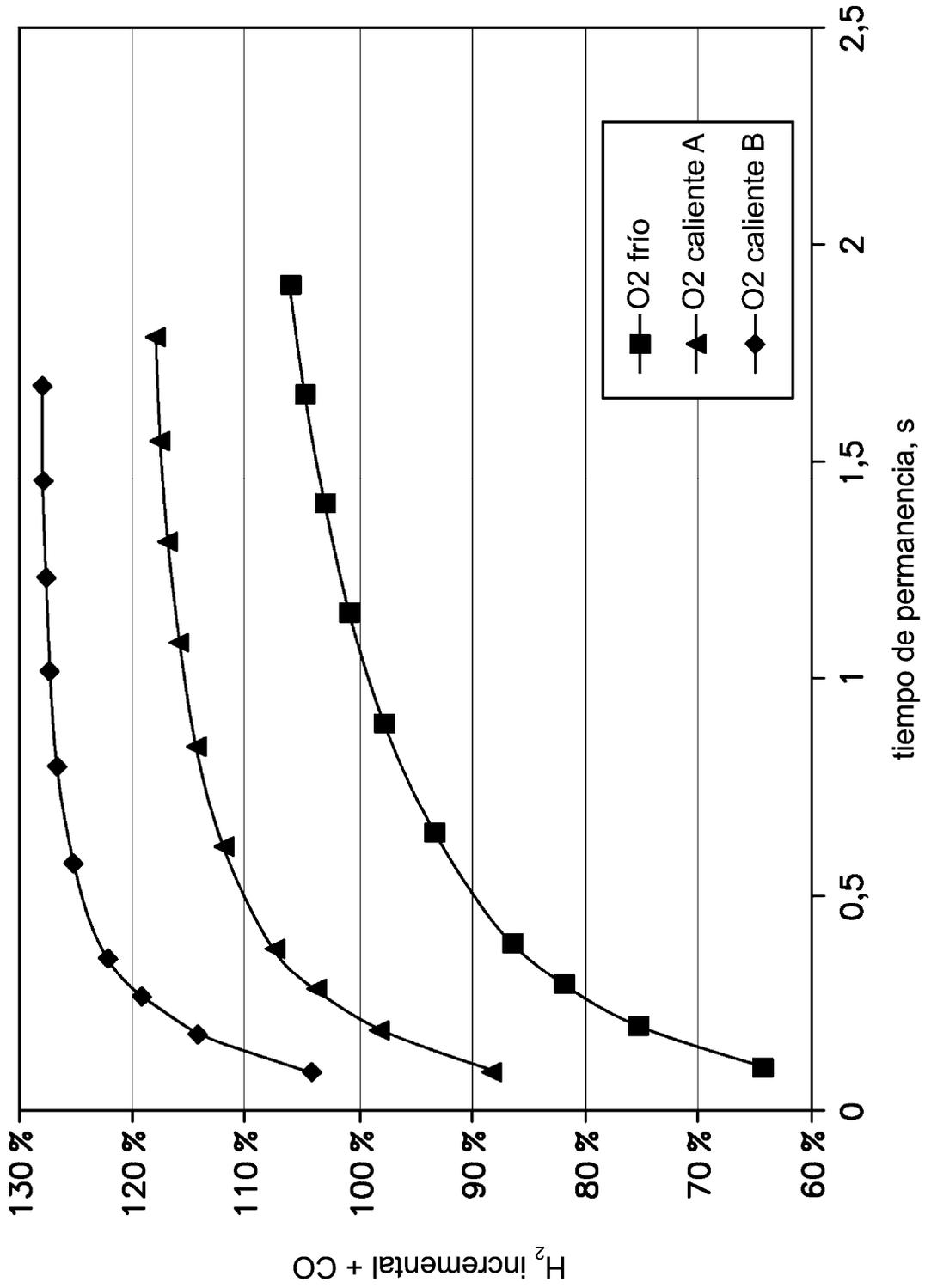


FIG. 5