

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 742 549**

51 Int. Cl.:

C01B 3/38 (2006.01)

C01B 3/48 (2006.01)

B01J 8/04 (2006.01)

B01J 4/00 (2006.01)

B01J 19/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.11.2008 PCT/EP2008/009752**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.05.2009 WO09065559**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.11.2008 E 08852817 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2019 EP 2238073**

54 Título: **Procedimiento para la producción de gas de síntesis e hidrógeno a partir de hidrocarburos líquidos**

30 Prioridad:

23.11.2007 IT MI20072228

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

14.02.2020

73 Titular/es:

**ENI S.P.A. (100.0%)
Piazzale E. Mattei 1
00144 Roma, IT**

72 Inventor/es:

**BASINI, LUCA;
GUARINONI, ALESSANDRA y
LAINATI, ANDREA**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 742 549 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de gas de síntesis e hidrógeno a partir de hidrocarburos líquidos

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de gas de síntesis e hidrógeno a partir de hidrocarburos líquidos.

10 En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento de oxidación parcial catalítica para producir gas de síntesis e hidrógeno a partir de varios tipos de materia prima de hidrocarburo líquido, que también contienen cantidades relevantes de compuestos sulfurados, nitrogenados y aromáticos.

La presente invención considera el hecho de que la evolución tecnológica del campo de la refinería se encuentra actualmente condicionado por dos factores principales:

15 1) la necesidad de refinar también aceites crudos de baja calidad; y
2) la necesidad de cumplir con leyes cada vez más estrictas que reducen los límites de las emisiones contaminantes de los procedimientos de combustión.

20 La evolución de la oferta y la demanda de aceite crudo puede crear una situación en la que los aceites ligeros tenderán a ser limitados y, por lo tanto, será necesario usar, cada vez más, aceites pesados o extra pesados como materiales de partida para producir productos combustibles. Los aceites pesados o extra pesados presentan un alto contenido de productos sulfurados, nitrogenados y aromáticos y su uso requerirá un aumento en las inversiones en procedimientos de hidroprocesamiento con la consecuencia de que la disponibilidad de hidrógeno será un elemento de importancia crucial en este sector.

25 Durante 2006, se produjeron alrededor de 48 millones de toneladas (correspondientes a $67 \times 10^6 \text{ Nm}^3/\text{h}$) de H_2 alrededor del mundo, los cuales se usaron principalmente en la producción de amoníaco (alrededor del 60 %), en procedimientos de refinado de aceite (alrededor del 26 %), para la síntesis de metanol (alrededor del 10 %) y el 4 % restante para otros usos. Sin embargo, solo la demanda de H_2 que viene de procedimientos de refinado y mejoramiento está destinada a crecer muy rápidamente y, como consecuencia, a una velocidad más alta con respecto a la demanda general.

30 Varias fuentes estiman que, si el modelo de desarrollo actual no cambia, el consumo de hidrógeno aumentará en más del 15 % dentro de 2015 (véase, por ejemplo, SFA Pacific Inc. "Hydrogen - Synthesis Gas - Gas to Liquids: a Technical Business Analysis"; julio de 2005).

35 Actualmente, alrededor del 96 % del H_2 , producido industrialmente para usos de refinería y mejoramiento se obtiene a través del procedimiento del reformado de vapor (SR) de gas natural (NG) y de nafta ligera, mientras que el 4 % restante se produce a través del procedimiento de oxidación parcial no catalítica (PO) del procesamiento de residuos de petróleo (L. Basini, Issues in H_2 and Synthesis Gas Technologies for Refinery, GTL and Small and Distributed Industrial Needs", Catalysis today, 2005, 106, 34-40).

40 Tanto el SR como la PO no catalítica producen gas de síntesis, el cual es una mezcla de H_2 y CO , con menores cantidades de CH_4 y CO_2 . El H_2 puro se obtiene posteriormente del gas de síntesis con un pasaje de desplazamiento de gas de agua (WGS - ecuación [2] en la tabla 1) y la separación/purificación de H_2 .

45 Otra tecnología ampliamente usada para la producción de gas de síntesis es el reformado autotérmico (ATR). El ATR solo puede usar NG altamente desulfurizado y se lo usa ampliamente para producir gas de síntesis para los procedimientos de síntesis de metanol, oxosíntesis y Fischer-Tropsch, mientras que no se lo usa para producir H_2 .

50 Las características del SR, la PO no catalítica y el ATR se describen en numerosos documentos de la literatura, entre los que podemos mencionar: i) J.R. Rostrup-Nielsen, J. Sehested, J.K. Noskov. Adv. Catal. 2002, 47, 65-139; ii) R. Pitt, World Refining, 2001, 11(1), 6; iii) I. Dybkjaer, Petroleum Economist: Fundamental of Gas to Liquids, 1993, 47-49; iv) T. Rostrup-Nielsen, Catalysis Today, 2002, 71(3-4), 243-247. En la tabla 1 se incluyen las reacciones químicas principales de los procedimientos anteriores.

TABLA 1
Esquemas de reacción simplificados de los procedimientos de producción de gas de síntesis e hidrógeno.

Reformado de SR y CO_2	$\Delta H^\circ_{298\text{K}}$ (Kj/mol)	Ecuación
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3 \text{H}_2$	206	[1]
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41	[2]
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$	247	[3]

Oxidación parcial no catalítica

(continuación)

$\text{CH}_4 + 3/2 \text{O}_2 = \text{CO} + 2 \text{H}_2 \text{O}$	-520	[4]
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41	[2]
Reformado autotérmico (ATR)		
$\text{CH}_4 + 3/2\text{O}_2 = \text{CO} + 2 \text{H}_2 \text{O}$	-520	[4]
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3 \text{H}_2$	206	[1]
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41	[2]

5 La tecnología SR es extremadamente eficiente desde un punto de vista energético y produce H_2 a partir de una materia prima de hidrocarburo gaseoso ligero y desulfurizado a través de reacciones altamente endotérmicas (ecuaciones [1], [3]).

10 El calor necesario para las reacciones se genera dentro de un horno que incluye “tubos reformadores”; estos reactores tubulares se alimentan con un catalizador basado en Ni depositado en un vehículo que normalmente consiste en óxidos de Mg y Al mezclados. Los hornos de RS que presentan las dimensiones más grandes pueden alojar alrededor de 600 tubos reformadores (con un diámetro de 100 a 150 mm, y una longitud que va de 10 a 13 m) y pueden producir gas de síntesis en una línea única de la que es posible obtener más de 250.000 Nm^3/h de H_2 .

15 La PO no catalítica se usa en mucho menor medida en la producción de H_2 , debido a su menor eficiencia energética y altos costos de inversión. Esta puede aplicarse ventajosamente solo en el caso de alimentaciones con materias primas de hidrocarburos de baja calidad, como los residuos de hidrocarburos pesados del procesamiento de aceite (coque de petróleo, brea desasfaltada, aceites residuales, etc.), los cuales no pueden transformarse en gas de síntesis mediante las técnicas del tipo catalítico. Los altos costos de esta tecnología se deben a: (i) las altas temperaturas del gas de síntesis, producidas en la salida de los reactores (alrededor de 1.400 °C), que hacen que las operaciones de recuperación térmica sean complejas y carezcan de eficiencia y (ii) los altos consumos de oxígeno. Sin embargo, la PO presenta una gran flexibilidad operativa, ya que se trata de un procedimiento al que se pueden alimentar materias primas de hidrocarburo líquido y gaseoso. Es probable que, en el futuro, la competitividad y difusión de la PO no catalítica aumente como resultado de los altos costos del NG, la necesidad de tratar aceites crudos pesados y la posibilidad de integrar la producción de H_2 y energía con ciclos combinados (IGCC) (G. Collodi Hydroc. Eng. 2001,6 (8), 27).

25 Si bien las tecnologías de SR y PO no catalítica son confiables y están plenamente consolidadas, presentan una escasa flexibilidad con respecto a la necesidad de variar la capacidad de producción. Además, estas tecnologías presentan dificultades técnicas y altos costos de implementación cuando se deben usar materias primas de hidrocarburos intermedios entre NG desulfurizado y residuos pesados del procesamiento de aceite como materias primas de partida.

35 El objeto de la presente invención es, por tanto, descubrir un procedimiento para producir gas de síntesis y por lo tanto H_2 , con costos de inversión y consumos energéticos menores que aquellos de los procedimientos de la técnica conocida y que presenten una flexibilidad más amplia con respecto tanto a la capacidad de producción como a la posibilidad de ser alimentados con varios tipos de materias primas de hidrocarburo líquido, incluso conteniendo cantidades relevantes de compuestos sulfurados y nitrogenados.

40 El documento WO 2005/023710 describe una oxidación parcial catalítica para producir gas de síntesis por medio de un procedimiento de oxidación parcial catalítica a partir de combustibles líquidos y gaseosos y también de residuos pesados de la destilación de aceite que contienen sulfuro.

El documento de los EE.UU. 6,221,280 describe un procedimiento de sustancialmente solo oxidación parcial catalítica a partir de hidrocarburos pesados que contienen sulfuros con un tiempo de contacto inferior a 500 ms.

45 El documento de los EE.UU. 2005/089465 se refiere a los procedimientos de oxidación parcial catalítica mejorados para convertir combustibles de hidrocarburos pesados en la mezcla de H_2 y CO.

50 Un objeto de la presente invención, por lo tanto, se refiere a un procedimiento para la producción de gas de síntesis e hidrógeno a partir de materias primas de hidrocarburo líquido según la reivindicación 1.

El procedimiento según la presente invención permite la producción de gas de síntesis y, por lo tanto, de hidrógeno, usando corrientes de hidrocarburo líquido, cuyo uso actualmente resulta poco conveniente o técnicamente complejo.

55 Estas corrientes incluyen naftas, varios tipos de gasoil, otros productos de refinería y ciclos de mejoramiento de aceite, otros residuos pesados y/o sus mezclas. Los ejemplos de las corrientes de hidrocarburo líquido que vienen de procedimientos de refinado y mejoramiento y contienen grandes cantidades de compuestos sulfurados y nitrogenados, que pueden usarse para los fines de la presente invención, son los siguientes: los “aceites de ciclo liviano” (LCO), “los aceites de ciclo pesado” (HCO), aceites de gas de vacío (VGO) y “aceites desasfaltados” (DAO).

La corriente de materia prima de hidrocarburo líquido se somete a una primera fase de “nebulización/vaporización” en la que los componentes de baja ebullición se vaporizan y los componentes de alta ebullición se nebulizan mediante un dispositivo adecuado.

5 A fin de facilitar la nebulización/vaporización de la materia prima de hidrocarburo líquido, el dispositivo también usa una corriente de propelente gaseoso seleccionado de entre hidrocarburos gaseosos y/o vapor.

10 El procedimiento según la presente invención es seguido, posiblemente, por otro catalizador capaz de promover y completar la reacción de desplazamiento de gas de agua.

15 La corriente de hidrocarburo gaseoso usada en la fase 3 del procedimiento descrito en la presente invención puede comprender una o más corrientes seleccionadas de entre metano, NG, gas de refinería o gas de purga de procedimientos de mejoramiento de aceite, gas de petróleo licuado (LPG) y/o sus mezclas, posiblemente con la adición de CO₂; incluso más preferentemente, la materia prima de hidrocarburo gaseoso consiste en NG y gas de refinería o gas de purga de procedimientos de mejoramiento de aceite.

20 Además de la posibilidad de tratar varios tipos de materias primas de hidrocarburos, el procedimiento según la presente invención también ofrece la posibilidad de variar la productividad de H₂ para seguir los requerimientos de las operaciones de refinería. De hecho, no solo la demanda de H₂ está aumentando, sino que también la calidad de los hidrocarburos producidos por las operaciones de refinado y mejoramiento pueden atravesar una evolución secuencial; en algunos casos, esta evolución presenta características cíclicas durante varios períodos del año.

25 El procedimiento de la presente invención no solo puede usarse en entornos de refinería en un sentido estricto, sino de una manera más general en entornos de mejoramiento de aceite y, en particular, en el mejoramiento de aceites crudos pesados y extra pesados. En estos contextos de producción, la producción de H₂ puede obtenerse con los procedimientos descritos por la presente invención, usando varios productos intermedios de los ciclos de procesamiento.

30 El procedimiento de la presente invención, por ejemplo, puede adoptarse de manera útil para producir H₂ para el procedimiento EST (PEP Review 99-2: ENI Slurry Hydroprocessing Technology For Diesel Fuel, WO2004/056947A1). De hecho, el procedimiento EST comprende un tratamiento de hidroprocesamiento catalítico en la fase de combustible en suspensión (figura 1). En algunos esquemas del procedimiento EST, la etapa de hidroprocesamiento también se integra con una etapa de “desasfaltado del solvente”. La etapa de desasfaltado del solvente permite la recuperación, y reciclado, para el hidroprocesamiento, de una fracción de asfaltado en la que se concentra el catalizador, liberando
35 una corriente de aceite desasfaltado (DAO) que no incluye metales de transición. Esta corriente DAO puede recuperarse ventajosamente como materia prima líquida para producir gas de síntesis, por lo tanto, H₂, usando el procedimiento según la presente invención. De este modo, el procedimiento EST puede permitir una conversión casi completa de la materia prima de hidrocarburo pesado (aceites crudos pesados y extra pesados, como, por ejemplo, el
40 aceite crudo Ural y el betún asfáltico de Athabasca, Canadá), en productos livianos, sin la intervención de corrientes de hidrocarburo adicionales para producir hidrógeno.

45 Sin embargo, también es posible usar otros cortes de hidrocarburo del procedimiento EST en el procedimiento para la producción de H₂ descrita en la presente invención. Entre estos, en particular puede mencionarse el VGO.

Por último, cabe señalar que este tipo de materia prima de hidrocarburo no puede usarse en procedimientos de SR por motivos técnicos, mientras que, si estas materias primas se usasen en procedimientos de PO catalítica, los gastos de producción de hidrógeno serían muy altos.

50 Como se mencionó antes, a fin de efectuar el procedimiento según la presente invención, puede usarse de manera conveniente un equipo de reacción que comprenda al menos las siguientes secciones (figura 2):

- I) sección de entrada de las corrientes de reactivos líquidos y gaseosos,
- II) sección de mezcla de las corrientes de reactivos líquidos y gaseosos,
- 55 III) sección de reacción,
- IV) sección de enfriamiento.

Las siguientes corrientes de reactivos se alimentan a la sección I:

- 60 - opcionalmente, una corriente de vapor precalentado a una temperatura suficiente para alcanzar una presión de vapor preferentemente más alta que 1,5 MPa (15 atm), más preferentemente de 2 MPa (20 atm), y en cualquier caso más alta que la presión operativa de la sección de nebulización y mezcla (sección II) y de la sección de reacción (sección III).
- una corriente de oxidación precalentada, que preferentemente consiste en oxígeno puro, aire enriquecido con
65 oxígeno, aire y/o mezclas de los mismos; la corriente también puede mezclarse con vapor.
- una corriente precalentada de una materia prima de hidrocarburo líquido, en la que una materia prima de

hidrocarburo líquido significa cualquier materia prima de hidrocarburo que sea líquida a la temperatura y presión a las que se efectúa la nebulización; la materia prima de hidrocarburo líquido consiste en una o más naftas, VGO, LCO y HCO, gasoiles, otros productos de los ciclos de refinado y mejora de aceite, como los DAO, otros residuos pesados y/o sus mezclas.

5 - una corriente precalentada de una materia prima de hidrocarburo gaseoso, en la que la materia prima de hidrocarburo gaseoso significa cualquier materia prima de hidrocarburo que sea gaseosa a la temperatura y presión a la que se efectúa la nebulización/vaporización; esta corriente preferentemente se selecciona de entre metano, gas natural (NG), gas de refinería o gas de purga de procedimientos de mejora, gas de petróleo licuado (LPG) y/o sus mezclas, posiblemente con la adición de CO₂; incluso más preferentemente, la materia prima de hidrocarburo gaseoso consiste en NG y gas de refinería o gas de purga de procedimientos de mejoramiento.

10 - una corriente precalentada de un compuesto propelente para facilitar y mejorar la nebulización de la corriente de hidrocarburo líquido, que se efectúa en dispositivos de nebulización adecuados presentes en la sección 11 del equipo de reacción; el propelente se selecciona de entre vapor y/o un hidrocarburo gaseoso, este último siendo preferentemente seleccionado de entre gas natural (NG), gas de refinería o gas de purga de procedimientos de mejoramiento, gas de petróleo licuado (LPG) y/o sus mezclas. Incluso más preferentemente, el propelente se selecciona de entre vapor, NG, gas de refinería o gas de purga de procedimientos de mejoramiento.

El propelente también puede adicionarse con CO₂.

20 Las corrientes de reactivos se alimentan a la sección I a una temperatura que va de 50 a 500 °C, preferentemente de 100 a 400 °C, y a una presión que va de 0,2 a 5 MPa (2 a 50 atm).

Por lo tanto, en el procedimiento según la presente invención, el vapor puede usarse tanto como corriente propelente y también para diluir la corriente oxidante. La dilución de la corriente oxidante permite la reducción de los gradientes de presión parciales de oxígeno en el área de nebulización y mezcla (sección II) y, por consiguiente, el riesgo de disparar reacciones de combustión gaseosa homogéneas.

25 La materia prima de hidrocarburo líquido se alimenta a la sección I después del tratamiento previo que consiste en calentar la corriente a una temperatura suficiente para i) que la materia prima presente una viscosidad que sea tal para permitir su bombeo y nebulización/vaporización en la sección II y ii) producir una mezcla en la sección II con una temperatura que vaya de 50 a 500 °C, preferentemente de 100 a 400 °C.

30 La relación que define la cantidad de materia prima de hidrocarburo líquido y gaseoso alimentada al equipo de reacción se indicará en lo sucesivo como C_{gas}/C_{liq}. Esta relación corresponde a la relación entre el número de átomos de carbono alimentado como materia prima de hidrocarburo gaseoso y el número de átomos de carbono alimentado como materia prima de hidrocarburo líquido. La relación de C_{gas}/C_{liq} puede presentar un valor "n", en el que n es mayor o igual a 0. La condición n = 0 corresponde al caso en el que el vapor solo se usa como propelente. La posibilidad de variar la composición de las materias primas de hidrocarburos a convertir en gas de síntesis, dentro de un intervalo tan amplio, hace que el procedimiento según la presente invención sea particularmente flexible, ya que es posible alimentar materias primas de diferente naturaleza y según su disponibilidad en la refinería y, de manera más general, en contextos de mejoramiento.

35 La sección II es la sección de mezcla en la que se mezclan las corrientes de reactivos. La mezcla de las corrientes de reactivos es necesaria para obtener una mezcla homogénea para someterla a la reacción catalítica en la sección III del equipo de reacción. Esta fase se lleva a cabo a una temperatura que varía entre 50 y 500 °C y a una presión que va de 0,2 a 5 MPa (2 a 50 atm). Los procedimientos de nebulización/vaporización y mezcla deben efectuarse a fin de evitar reacciones de disparo y retropropagación de llamas y, en general, el disparo de reacciones radicales en la fase gaseosa. Estas reacciones deben evitarse, ya que:

- 50 i) su exotermicidad puede llevar a aumentos de temperatura que, si se extendieran a la zona de reacción, podrían dañar el catalizador y/o desactivarlo parcialmente,
 ii) provocan la formación de residuos carbonosos o precursores de residuos carbonosos que podrían obstruir los lechos catalíticos y dañar los sistemas de intercambio térmico en la sección IV.
 55 iii) reducen la selectividad de la reacción hacia los productos deseados (H₂ y CO) y la conversión de los reactivos de hidrocarburos.

La corriente de materia prima de hidrocarburo debe nebulizarse/vaporizarse, antes de mezclarse con otras corrientes de reactivos con la ayuda de un propelente gaseoso que puede adicionarse a la materia prima en sí misma. Para la nebulización/vaporización, la sección II concibe el uso de un dispositivo específico llamado dispositivo "atomización/nebulización".

60 El dispositivo para nebulizar la materia prima de hidrocarburo líquido es preferentemente un dispositivo análogo al que se describe en el documento WO2006/034868A1. Este dispositivo concibe áreas de entrada separadas para la corriente de hidrocarburo líquido y la posible corriente de propelente.

65 La corriente de hidrocarburo líquido nebulizada después se mezcla con la corriente oxidante en la cámara de mezcla

de la sección II, ubicada inmediatamente de manera ascendente a la sección de reacción, formando una mezcla de líquido y gas posiblemente bifásica.

5 El propelente gaseoso se selecciona de entre una corriente de vapor y/o un hidrocarburo, como, por ejemplo, gas natural, LPG, gas de refinería o gas de purga de procedimientos de mejoramiento y/o sus mezclas, posiblemente con la adición de CO₂.

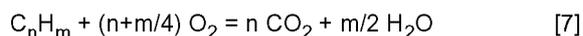
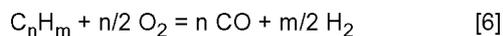
10 La nebulización del hidrocarburo líquido puede efectuarse en un procedimiento de una o múltiples etapas. La adición puede concebirse, por ejemplo, en el dispositivo de atomización/nebulización (total o parcializada en un número de etapas) de una cantidad de propelente gaseoso que permite una primera dispersión de la materia prima de hidrocarburo líquido. La expansión y nebulización de la materia prima líquida puede efectuarse posteriormente a través de orificios con dimensiones adecuadas presentes en la cámara de mezcla, donde la corriente de hidrocarburo se alcanza mediante la corriente oxidante.

15 La cámara de mezcla se instala inmediatamente hacia abajo del dispositivo de atomización/nebulización del hidrocarburo líquido. Dicha cámara, cuya finalidad es homogeneizar la mezcla de reacción antes de enviarla sobre el lecho catalítico, puede, por ejemplo, presentar una geometría cilíndrica o cónica truncada. El volumen de la cámara de mezcla puede ser tal que los flujos del hidrocarburo líquido nebulizado/vaporizado y la corriente oxidante del área de distribución del dispositivo de atomización/nebulización, se mezclan de manera estrecha, preferentemente por difusión, bajo dichas condiciones a fin de reducir los volúmenes necesarios para el fenómeno de mezcla. El diseño de la cámara de mezcla debe evitar la formación de depósitos permanentes de reactivos líquidos en las paredes, ya que, a una alta temperatura, estos residuos pueden, de hecho, crear residuos carbonosos. A fin de evitar la formación de residuos carbonosos, un recurso debe cubrir las paredes de la cámara de mezcla con especies catalíticas activas con respecto a las reacciones de oxidación parcial de los hidrocarburos. Para este fin, es posible adoptar catalizadores con una composición análoga a aquella de los catalizadores usados en la sección de reacción (sección III) para catalizar la transformación de las corrientes reactivas en gas de síntesis.

20 Por último, los flujos de reactivos deben ser tales que los tiempos de residencia de las corrientes de reactivos en el área de mezcla sean menores que los tiempos de retraso de llama, mientras que las velocidades lineales de los reactivos deben ser mayores que las velocidades de llama. Tanto los tiempos de demora de llama como los tiempos de propagación de llama varían en relación a las composiciones de la mezcla de reacción y las condiciones de flujo, presión y temperatura.

35 En la sección de reacción (sección III), la corriente de líquido y gas bifásica de reactivos, que viene de la sección II, alcanza y pasa a través de uno o más lechos catalíticos estructurados que comprenden un catalizador adecuado dispuesto en una o más capas. Los lechos catalíticos estructurados pueden consistir en tejidos metálicos y/o diferentes tipos de monolitos metálicos o cerámicos. Los sistemas catalíticos estructurados de este tipo se describen, por ejemplo, en: i) Cybulski and J.A. Mulijn, "Structured Catalysts and Reactors"; Series Chemical Industries, 2006, Vol. 110; Taylor and Francis CRC Press, ii) G. Groppi, E. Tronconi; "Honeycomb supports with high thermal conductivity for gas/solid chemical processes", Catalysis Today, Volumen 105, Issues 3-4, 15 de agosto de 2005, páginas 297-304.

45 La mezcla de reactivos debe pasar a través de las capas de catalizador con tiempos de contacto muy reducidos, que van de 0,01 a 100 ms y preferentemente de 0,1 a 10 ms, a fin de promover progresivamente las reacciones de oxidación parcial catalítica (ecuación [6]) y evitar que la fuerte exotermicidad de los procedimientos químicos de oxidación total (ecuación [7]), competitiva con los procedimientos de oxidación parcial, provoque la retropropagación de las reacciones en la mezcla de reactivos. Esta retropropagación dispararía procedimientos de llama que provocarían pérdidas en la selectividad general de la reacción y la formación de residuos carbonosos.



50 Los tiempos de contacto breves también permiten un consumo de oxígeno gradual durante el pasaje de la mezcla de reactivos desde una capa catalítica a la siguiente. Esta configuración de la sección de reacción y, en particular, la presencia de los catalizadores estructurados permite que la corriente oxidante se parcialice en varias capas de catalizador, modulando así el aumento de temperatura en la mezcla de reacción y favoreciendo la evaporación de los compuestos de hidrocarburo de alta ebullición en vez de su descomposición térmica. La mezcla de reacción bifásica se transforma en el lecho catalítico, en las condiciones anteriores, en una mezcla de productos de reacción cuyos componentes principales son H₂ y CO y los componentes menores son CO₂, vapor y CH₄. Estos recursos permiten que el procedimiento según la presente invención convierta materias primas de hidrocarburo líquido que también contienen altas cantidades de compuestos sulfurados y nitrogenados en gas de síntesis con consumos de oxígeno y energía reducidos.

Entre los lechos catalíticos estructurados que pueden usarse para los fines de la presente invención, es preferible usar lechos catalíticos que comprenden un soporte del tipo metálico, como tejidos metálicos, espumas metálicas, monolitos

de nido de abeja metálica y otros monolitos obtenidos al montar láminas de metal corrugado.

Algunos de los catalizadores de este tipo ya se usan en procedimientos industriales, como los procedimientos de producción de amoníaco, procedimientos de combustión catalítica de hidrocarburos y, en particular, procedimientos de disminución de las partículas en las emisiones de los motores de combustión interna, la disminución de compuestos orgánicos volátiles (VOC) producidos en numerosos ciclos de procesamiento industrial y las reacciones de desplazamiento de gas de agua.

Las aleaciones metálicas ampliamente usadas en los lechos catalíticos estructurados como un soporte de las especies catalíticas activas son aleaciones ferrosas comercialmente conocidas como aleaciones "FeCr", las cuales contienen, por ejemplo, aluminio (0,5-12 %), cromo (20 %), itrio (0,1-3 %) y hierro o aquellas que contienen aluminio (5,5 %), cromo (22 %), cobalto (0,5 %) y hierro (véase J. W. Geus, J.C. van Giezen, *Catalysis Today*, 1999, 47, 169-180). Estas aleaciones, pasivadas (oxidadas en la superficie) con una capa superficial de óxido de aluminio y/o sistemas de óxido (a menudo se usan sistemas de óxido de Ce-Zr), pueden atravesar además un tratamiento de recubrimiento por lavado de varios tipos para mejorar el anclaje de las especies catalíticas activas. Los sitios catalíticos también se generan en las superficies de los sistemas de óxido con varios procedimientos conocidos para los expertos en el campo (por ejemplo, mediante una impregnación con soluciones o compuestos químicos). En particular, las especies catalíticas que demostraron ser activas en el procedimiento según la presente invención contienen los siguientes tipos de metales de transición: Rh, Ru, Ir, Pt, Pd, Au, Ni, Fe, Co también mezclados entre sí. La actividad catalítica se obtiene preferentemente con el uso de sistemas del tipo bimetálico que contiene Rh-Ru, Rh-Ni, Rh-Fe, Rh-Co, Ru-Ni, Ru-Fe, Ru-Co, Ru-Au, Ru-Pt, Rh-Ir, Pt-Ir, Au-Ir, y sistemas trimetálicos que contienen Rh-Ru-Ni, Ru-Au-Ni, Rh-Ru-Co, Rh-Ir-Ni, Rh-Au-Ir.

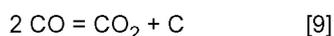
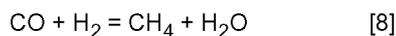
Una ventaja importante ofrecida por los soportes del tipo metálico es la posibilidad de variar su temperatura mediante su calentamiento de manera eléctrica. El calentamiento eléctrico de los soportes metálicos no solo permite un procedimiento de arranque rápido, sino que da lugar a la variación de la reactividad de las capas catalíticas simples con el mismo flujo y composición de la mezcla reactiva. El uso de soportes metálicos calentados eléctricamente también permite que las mezclas de reactivos se alimenten a temperaturas relativamente bajas, reduciendo o evitando el riesgo de reacciones de combustión subestequiométrica en la sección de mezcla y nebulización II.

Una ventaja adicional de los soportes metálicos que pueden calentarse de manera eléctrica es la posibilidad de regenerar la actividad catalítica de las especies de la superficie sin interrumpir el procedimiento de conversión. La regeneración del catalizador puede obtenerse al calentar eléctricamente el soporte metálico a una temperatura que es suficiente para eliminar las sustancias que envenenan el catalizador, promoviendo su desorción y transformación química. Las sustancias de envenenamiento pueden consistir en: i) compuestos sulfurados que son inestables sobre superficies calentadas a una temperatura alta y/o ii) depósitos carbonosos que pueden formarse por la descomposición de los compuestos de hidrocarburos en compuestos de hidrocarburos insaturados y/o de alta ebullición particulares.

La sección III también comprende un lecho catalítico final, ubicado de manera descendiente con respecto a los lechos anteriores, posiblemente con dimensiones más grandes en comparación con éstos. La mezcla de los productos de reacción que comprende H₂ y CO pasa a través del lecho catalítico final, con tiempos de contacto que van de 1 a 1.000 ms, preferentemente de 10 a 100 ms. Este último lecho puede consistir en un lecho catalítico estructurado o gránulos catalíticos, por ejemplo, los gránulos que se describen en el documento de los EE.UU. 2005/0211604 A1. La función de este último lecho catalítico es completar los procedimientos de oxidación parcial y mejorar la selectividad hacia la producción de gas de síntesis por medio de los procedimientos de SR, reformado de CO₂ y WGS (ecuación [1-3] de la tabla 1).

Al final de la reacción de oxidación parcial catalítica, a la salida de la sección III, la mezcla de productos de reacción que contiene el gas de síntesis presenta una temperatura máxima de 1.200 °C, preferentemente una temperatura máxima de 1.150 °C.

En la sección IV, el gas de síntesis que viene de la sección III se envía rápidamente a un área de intercambio térmico en el que atraviesa un procedimiento de enfriamiento. Este último procedimiento debe ser rápido a fin de evitar el disparo de procedimientos químicos no deseados, como la formación de sustancias carbonosas o precursores de sustancias carbonosas, como las moléculas de hidrocarburo insaturado, en la fracción de hidrocarburo sin convertir. El enfriamiento del gas de síntesis también debe completarse rápidamente para evitar reacciones de metanaciones [8] y reacciones de desproporcionamiento del monóxido de carbono [9]:



Con respecto a los procedimientos de PO no catalítica, el procedimiento para la producción de gas de síntesis e hidrógeno a través de la oxidación parcial catalítica de materias primas de hidrocarburo líquido descritas en esta invención presenta las siguientes ventajas:

- 1) la posibilidad de controlar los picos de temperatura dentro de los reactores (T_{\max} 1.200 °C, preferentemente 1.150 °C, para los procedimientos según la presente invención contra aproximadamente 2.000 °C de los procedimientos de PO no catalítica);
- 5 2) la posibilidad de controlar catalíticamente la selectividad de las reacciones hacia los productos de oxidación parcial (CO and H₂), reduciendo la formación de subproductos (residuos carbonosos y precursores insaturados de residuos carbonosos), inevitables en los procedimientos subestequiométricos en la fase gaseosa homogénea;
- 3) la posibilidad de obtener temperaturas de salida de gas de síntesis menores a 1.200 °C y preferentemente inferiores a 1.150 °C;
- 10 4) la posibilidad de variar tanto la composición como el flujo de materias primas de hidrocarburos, además de los flujos de la corriente oxidante y el vapor.

Las posibilidades incluidas en los puntos 1) y 3) permiten que las superficies de intercambio se reduzcan en gran medida, evitando, en algunos casos, el uso de hornos de precalentamiento para los reactivos con efectos significativos y favorables en los costos de inversión y el consumo energético. Estas superficies de intercambio y, en particular, hornos de precalentamiento son uno de los principales costos asociados a la tecnología de PO no catalítica.

15

Por el otro lado, las posibilidades incluidas en los puntos 2) y 3) anteriores, permiten una reducción en el consumo de oxígeno y simplifican los procedimientos de tratamiento del gas de síntesis producido (operaciones de enfriamiento, lavado, etc.) que representan los otros dos elementos de costo principales de los procedimientos de PO no catalítica.

20

Por último, la posibilidad incluida en el punto 4) de arriba permite que el sistema de conversión de las materias primas de hidrocarburos en gas de síntesis y, por lo tanto, en hidrógeno varíe la capacidad de producción de H₂ (\pm 60-80 %) y también use diferentes materias primas de hidrocarburos diferentes disponibles en la refinería sin requerir modificaciones significativas a las plantas existentes.

25

El procedimiento según la presente invención también permite que el gas de síntesis y, por lo tanto, el H₂, se produzca al alternar el uso de gas natural y otros hidrocarburos gaseosos con varias materias primas de refinería, cuya explotación actualmente no es conveniente en términos económicos o es extremadamente compleja desde un punto de vista técnico (por ejemplo, LCO, HCO y DAO).

30

El procedimiento según la presente invención puede usarse de manera ventajosa para la producción de gas de síntesis y, por lo tanto, H₂ a partir de materias primas de hidrocarburos intermedios resultantes de procesamientos del procedimiento EST, que normalmente no pueden usarse en los procedimientos tradicionales de SR, PO no catalítica y ATR.

35

También permite que la productividad de H₂ varíe para cumplir con los requerimientos de las operaciones de refinería, ya que es capaz de usar varias corrientes de materias primas de refinería disponibles, las cuales atraviesan una evolución secuencial, en algunos casos con características cíclicas durante el año.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir gas de síntesis a partir de materias primas de hidrocarburos líquidos, que comprende al menos las siguientes operaciones:

1) precalentar una corriente de materias primas de hidrocarburo líquido,

2) nebulizar y/o vaporizar la corriente de materias primas de hidrocarburo líquido precalentado, a una temperatura de 50 a 500 °C y una presión de 0,2 a 5 MPa (2 a 50 atm), que consiste en uno o más de los siguientes hidrocarburos:

- naftas,
- varios tipos de gasoiles, como LCO, HCO y VGO,
- otros productos de ciclos de refinería y mejoramiento de aceite, como los DAO,
- otros residuos pesados, la nebulización siendo efectuada con la ayuda de un propelente gaseoso seleccionado de entre vapor y/o un hidrocarburo gaseoso, y dando como resultado la formación de una corriente de hidrocarburo líquido nebulizado y/o vaporizado;

3) mezclar la corriente de hidrocarburo líquido nebulizado y/o vaporizado que viene de la fase 2) con:

- a) una corriente oxidante,
- b) una corriente de hidrocarburo gaseoso,

a una temperatura que va de 50 a 500 °C y una presión de 0,2 a 50 MPa (2 a 50 atm), con la formación de una mezcla de reacción de líquido y gas posiblemente bifásica;

4) pasar la mezcla de reacción que viene de la fase 3) a través de al menos un primer lecho catalítico estructurado con la formación de una mezcla de productos de reacción que comprende H₂ y CO, dicho al menos primer lecho catalítico comprendiendo un catalizador de oxidación parcial catalítica, dispuesto en una o más capas, con la mezcla de reacción fluyendo a través de cada una de las capas con un tiempo de contacto que varía de 0,1 a 100 ms;

5) pasar la mezcla de los productos de reacción que comprende H₂ and CO proveniente de la fase 4) a través del lecho catalítico final con un relleno diferenciado, que comprende un catalizador capaz de completar las reacciones de oxidación parcial y promover el reformado de vapor y/o las reacciones de reformado de CO₂, con un tiempo de contacto que va de 1 a 1.500 ms.

6) enfriar la mezcla de los productos de reacción que vienen de la fase 5).

2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la fase 2) se lleva a cabo a una temperatura que va de 100 a 400 °C.

3. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, en el que la corriente oxidante se selecciona de entre una corriente de oxígeno, aire u oxígeno enriquecido.

4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la fase 3) se lleva a cabo a una presión superior a 1,5 MPa (15 atm).

5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que al menos un primer lecho catalítico estructurado de la fase 4) también comprende:

- un soporte seleccionado de entre un tejido metálico, una espuma metálica, un monolito de nido de abeja metálico y/o un monolito obtenido al montar láminas de metal corrugado,
- uno o más tipos de metales de transición seleccionados de entre Rh, Ru, Ir, Pt, Pd, Au, Ni, Fe, Co y/o sus mezclas.

6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, seguido de otro catalizador capaz de promover y completar la reacción de desplazamiento de gas de agua y enviar la mezcla resultante de productos de reacción a la etapa 6) posterior.

7. El procedimiento según la reivindicación 6, en el que el lecho catalítico final de la fase 5) es un lecho catalítico estructurado o un lecho catalítico que comprende un catalizador en la forma de gránulos.

8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la corriente de hidrocarburo gaseoso en la fase 3) es una corriente de un hidrocarburo gaseoso, posiblemente con la adición de CO₂, seleccionado de entre metano, NG, gas de refinería o gas de purga de procedimientos de mejoramiento de aceite, gas de petróleo licuado y/o sus mezclas, preferentemente seleccionado de entre gas natural, gas de refinería, gas de purga de

procedimientos de mejoramiento de aceite y sus mezclas.

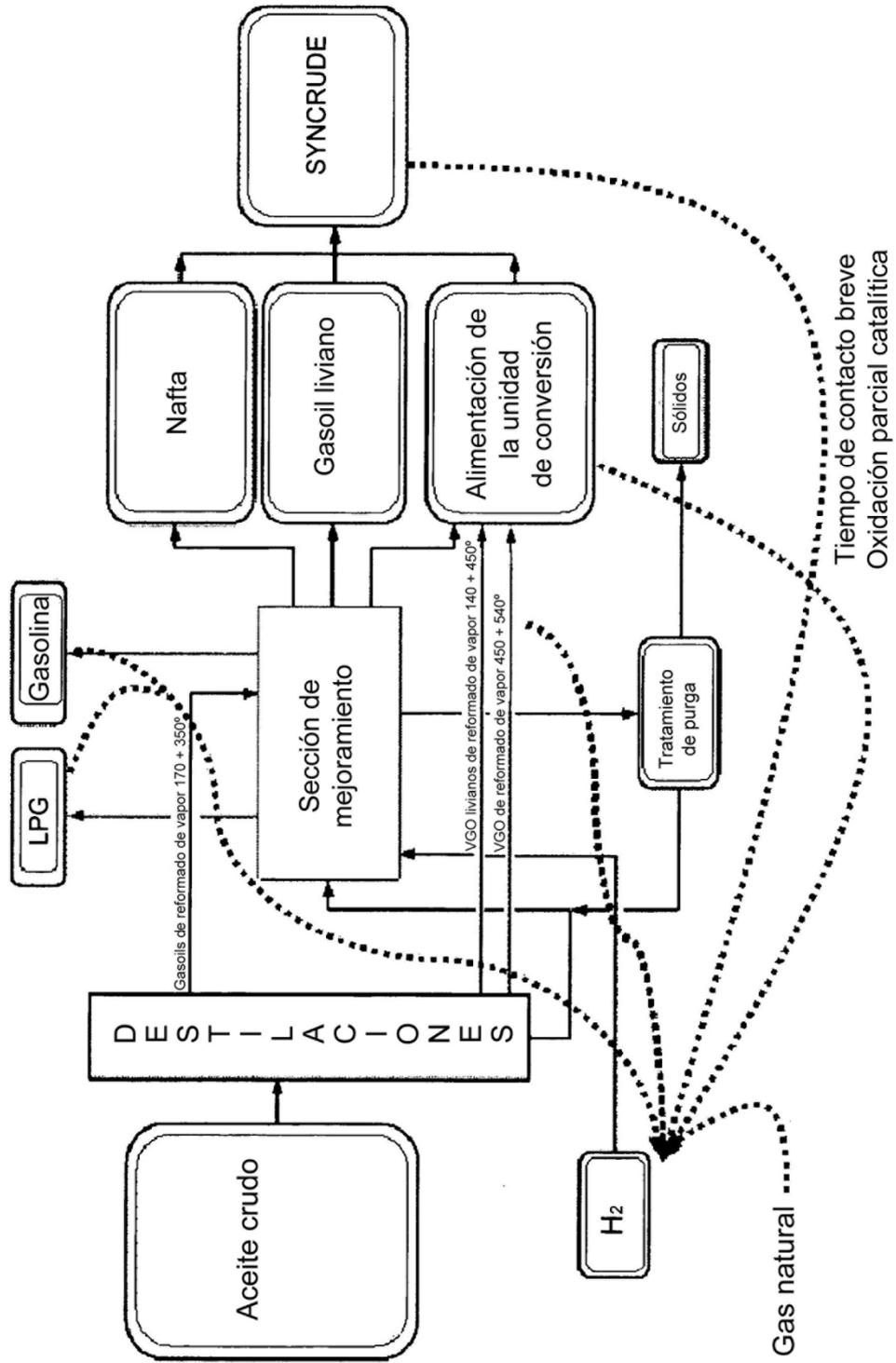
5 9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el propelente gaseoso es un hidrocarburo gaseoso, posiblemente con la adición de CO₂, seleccionado de entre gas natural, gas de refinería o gas de purga de procedimientos de mejoramiento de aceite, gas de petróleo licuado y/o sus mezclas, preferentemente gas natural, gas de refinería, gas de purga de procedimientos de mejoramiento de aceite.

10 10. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el lecho catalítico estructurado se calienta eléctricamente.

11. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que se lleva a cabo la nebulización con la adición de CO₂.

15 12. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que, en la etapa 3), la corriente oxidante se mezcla con vapor.

Fig. 1



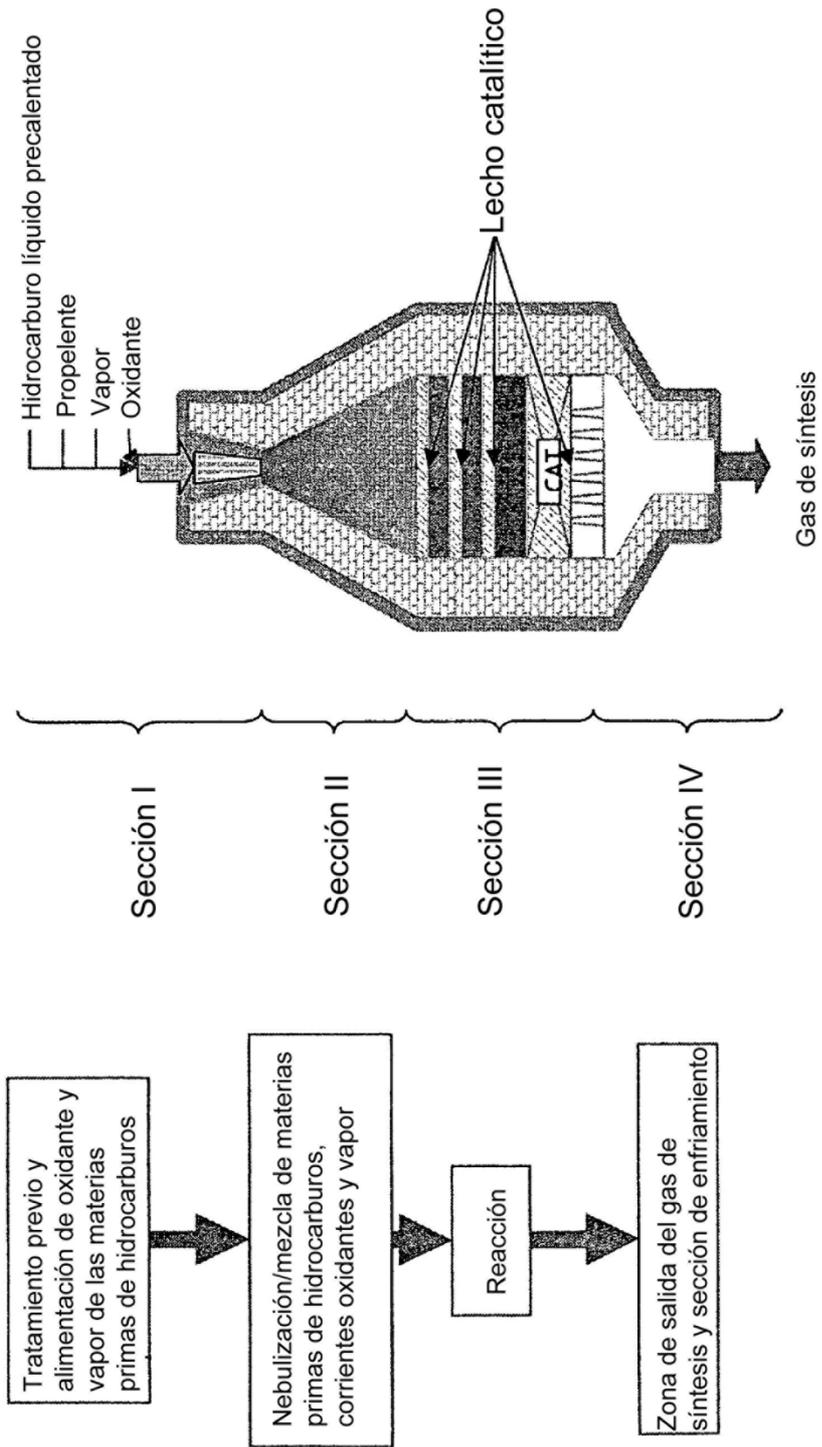


Fig. 2