

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 743 411**

51 Int. Cl.:

C01B 3/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.03.2009 PCT/EP2009/052760**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.09.2009 WO09112476**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.03.2009 E 09718733 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2019 EP 2271583**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de gas de síntesis**

30 Prioridad:

10.03.2008 EP 08004336

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

19.02.2020

73 Titular/es:

**GELATO CORPORATION N.V. (100.0%)
Ara Hill Top Building Unit A-2, Pletterijweg Oost 1
Curacao, AN**

72 Inventor/es:

DOORN, SIEBOLT

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 743 411 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de gas de síntesis

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de gas de síntesis. El documento PCT/EP2007/007798 describe un procedimiento para la producción de gas de síntesis a partir de hidrocarburos o hidrocarburos oxigenados, seguido posteriormente de la producción de metanol u otros productos iniciales a partir de hidrocarburos o hidrocarburos oxigenados como material de alimentación, solos o junto con gas natural. La preparación de hidrocarburos o hidrocarburos oxigenados antes de entrar en el reformador debe tener lugar mediante evaporación por vapor de agua. En esta descripción se dice que la relación de vapor de agua (H₂O) con respecto a carbono debe tener un valor de por lo menos 2, preferiblemente de por lo menos 2,5 y lo más preferiblemente de 3,2, sobre base molar.

El artículo "Renewable hydrogen by autothermal steam reforming of volatile carbohydrates" de Dauenhauer *et al.* [Journal of Catalysis, 244 (2006), 238-247] describe un reformado autotérmico de metanol, etilenglicol y glicerol sobre un catalizador a base de platino y rodio, que está soportado sobre espumas de alúmina. El artículo "Hydrogen by Catalytic Steam Reforming of Liquid Byproducts from Biomass Thermoconversion Processes" de Czernick *et al.* [Ind. Eng. Chem. Res., 41 (2002), 4209-4215] describe un procedimiento para la producción de mezclas gaseosas de hidrógeno, dióxido de carbono y monóxido de carbono mediante reformado catalítico de glicerol bruto por vapor de agua en un reactor de lecho fluidizado. Se usa vapor de agua recalentado como gas de fluidización y como reaccionante para el procedimiento. El glicerol se introduce en el reactor usando una boquilla de inyección para rociarlo en el lecho del catalizador. La relación de vapor de agua con respecto a carbono es 2,6 y el glicerol se mantiene a de 60 a 80°C.

La presente invención se refiere a la producción de gas de síntesis directamente a partir de glicerol. El glicerol se puede obtener mediante varias rutas bien conocidas, como destilación o extracción al vacío, a partir, por ejemplo, de glicerol bruto procedente de la industria de aceites vegetales, grasas animales, aceite de cocción usado, y similares.

Como se ha mencionado en la técnica anterior, la relación de vapor de agua con respecto a carbono es muy importante para evitar la formación de carbón en los tubos o tuberías o sobre el catalizador. La preparación elegida debe mantener los hidrocarburos o hidrocarburos oxigenados rodeados por vapor de agua suficiente durante la evaporación y calentamiento hasta las temperaturas deseadas para entrar en el reformador. Como no hay vapor de agua en la purificación tradicional de, por ejemplo, glicerol, se elige destilación al vacío, evitando de esta manera temperaturas altas.

Para el reformado se necesitan presiones de 10-20 bares y las temperaturas se mantienen alrededor de 300°C-700°C. Por lo tanto, la purificación mediante destilación al vacío no es una solución económica, especialmente cuando se han de procesar cantidades enormes. Como el glicerol se deteriora bastante rápidamente a temperaturas por encima de 180°C, también son muy importantes los tiempos de residencia durante los cuales está expuesto a temperaturas altas.

Un objeto de la presente invención es proporcionar una alternativa al procedimiento para la producción de gas de síntesis de la técnica anterior, procedimiento que se pueda aplicar fácilmente y que sea atractivo económicamente en el sentido de que la ruta de evaporación necesite menos equipo y que el coste de la inversión sea así menor. Sorprendentemente, este objeto se puede conseguir mediante un procedimiento para la producción de gas de síntesis, procedimiento que implica las etapas de:

a) preparación de una mezcla en fase de vapor que comprende vapor de agua y glicerol y

b) conversión catalítica de la mezcla en fase de vapor en gas de síntesis en un reformador,

en donde

– la mezcla en fase de vapor se prepara atomizando el glicerol a través de una boquilla de modo que el glicerol esté presente en forma de gotitas de un tamaño menor que 500 µm y que el tiempo para la conversión completa no exceda de 0,5 segundos, teniendo la citada fase de vapor una relación molar de H₂O/C de por lo menos 2,

– la boquilla que genera las gotitas es una boquilla de atomización, ayudada por vapor de agua, y

– el glicerol está a una temperatura menor que 180°C y se alimenta a la boquilla con cámaras de vapor de agua seguidas por un dispositivo de calentamiento.

Para el procedimiento según la presente invención el glicerol puede ser glicerol puro.

La relación molar de H₂O/C en la mezcla en fase de vapor varía preferiblemente en el intervalo de 2,5 a 4.

Se prefiere que la mezcla en fase de vapor se mezcle con gas natural antes de su conversión catalítica a gas de síntesis.

5 Las gotitas se generan atomizando por lo menos un hidrocarburo o hidrocarburo oxigenado a través de una boquilla que tiene un tamaño menor que 500 μm , preferiblemente menor que 200 μm y lo más preferiblemente menor que 100 μm .

Aún más preferiblemente la relación de vapor de agua con respecto a carbono en la boquilla es por lo menos 2,0 y lo más preferiblemente todo el vapor de agua se alimenta a través de la boquilla.

10 En el procedimiento según la presente invención el glicerol se evapora mediante atomización por una boquilla soportada por vapor de agua. El glicerol frío o calentado poco a poco a menos de 180°C se alimenta a una boquilla con cámaras de vapor de agua seguidas de un dispositivo de calentamiento. Sorprendentemente se ha encontrado que el tamaño de las gotitas no debe exceder de 500 μm , preferiblemente no debe exceder de 200 μm y lo más preferiblemente no debe exceder de 100 μm y el tiempo para la conversión completa no debe exceder de 0,5 segundos y preferiblemente no debe exceder de 0,3 segundos. Si se elige que el tamaño de las gotitas sea menor que 500 μm y que el tiempo de la evaporación no exceda de 0,5 segundos, se encontró sorprendentemente que no se produce degradación del hidrocarburo o hidrocarburo oxigenado, por ejemplo glicerol, ni formación de carbón.

15 Sin embargo, si el tamaño de las gotitas excede de 500 μm y el tiempo de la evaporación excede de 0,5 segundos se encontró que se produce degradación del hidrocarburo o hidrocarburo oxigenado, por ejemplo glicerol, y formación de carbón.

20 La relación global de vapor de agua con respecto a carbono puede ser la misma que en procedimientos de la técnica anterior, como los descritos en el documento PCT/EP2007/007798. Preferiblemente todo el vapor de agua se alimenta a la citada boquilla de atomización. No obstante, si se alimenta al reformador gas natural junto con glicerol, el vapor de agua se puede dividir entre ambas corrientes, pero la relación de vapor de agua con respecto a carbono en la boquilla debe ser por lo menos 2,0 en base molar. Bajo estas circunstancias, se puede alimentar al reformador metano y glicerol en cualquier relación. También se puede alimentar glicerol solo.

25 Todas las otras condiciones, catalizadores y aparatos se mantienen iguales que los descritos en el documento PCT/EP2007/007798 de la técnica anterior. El gas de síntesis se destina principalmente a la producción de metanol, aunque también se puede destinar a la producción de dimetiléter (DME), olefinas, alcanos, productos combustibles, y similares.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de gas de síntesis, que implica las etapas de
 - a) preparación de una mezcla en fase de vapor que comprende vapor de agua y glicerol y
 - b) conversión catalítica de la mezcla en fase de vapor en gas de síntesis en un reformador,
- 5 en donde
- la mezcla en fase de vapor se prepara atomizando el glicerol a través de una boquilla de modo que el glicerol esté presente en forma de gotitas de un tamaño menor que 500 μm y que el tiempo para la evaporación completa no exceda de 0,5 segundos, teniendo la citada fase de vapor una relación molar de $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ de por lo menos 2,
 - la boquilla que genera las gotitas es una boquilla de atomización ayudada por vapor de agua, y
- 10 – el glicerol está a una temperatura menor que 180°C y se alimenta a la boquilla con cámaras de vapor de agua seguidas de un dispositivo de calentamiento.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el glicerol es glicerol puro.
 3. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la relación molar de $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ de la mezcla en fase de vapor varía en el intervalo de 2,5 a 4.
- 15
4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la mezcla en fase de vapor se mezcla con gas natural antes de la conversión catalítica a gas de síntesis.
 5. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las gotitas tienen un tamaño menor que 200 μm .
 6. El procedimiento según la reivindicación 5, en donde las gotitas tienen un tamaño menor que 100 μm .
- 20
7. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde todo el vapor de agua se alimenta a través de la boquilla.
 8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el gas de síntesis se usa para producir metanol.