

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 746 912**

51 Int. Cl.:

**C01B 3/16** (2006.01)

**C10J 3/00** (2006.01)

**C10K 3/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2011 E 11172052 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2019 EP 2540663**

54 Título: **Método para ajustar la relación de hidrógeno a monóxido de carbono en un gas de síntesis**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**09.03.2020**

73 Titular/es:  
**NESTE OYJ (100.0%)  
Keilaranta 21  
02150 Espoo, FI**

72 Inventor/es:  
**EILOS, ISTO;  
KOSKINEN, JUKKA;  
TIITTA, MARJA;  
TOPPINEN, SAMI y  
VUORI, HELI**

74 Agente/Representante:  
**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 746 912 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Método para ajustar la relación de hidrógeno a monóxido de carbono en un gas de síntesis

5 **Campo técnico**

El presente método está relacionado con el campo del procesamiento de hidrocarburos. Más específicamente, considera ajustar la alimentación para la síntesis de hidrocarburos o derivados de hidrocarburos. La presente invención proporciona medios para aumentar la relación de monóxido de hidrógeno a carbono en dicha alimentación que contribuye al rendimiento total del proceso global. En particular, dicho ajuste es aplicable en procesos de biomasa a líquido (BAL) o en la conversión de biomasa a hidrocarburos, alcoholes o carbonatos de alquilo.

**Antecedentes**

15 En términos generales, la estrategia aplicada es someter la materia prima de biomasa carbonosa a condiciones que la conviertan en gases. Uno de los gases más importantes es el gas de síntesis, que comprende monóxido de carbono e hidrógeno como componentes más importantes. Industrialmente, los gases así obtenidos pueden refinarse adicionalmente a hidrocarburos u otros compuestos orgánicos de interés. Las principales reacciones son conocidas en el campo. Para optimizar el rendimiento y evitar irregularidades en el proceso de producción, se requieren etapas adicionales.

Una de dichas etapas es aumentar la relación de monóxido de hidrógeno a carbono en la alimentación del reactor de síntesis. Una estrategia para ello es la llamada reacción de conversión de gas y agua (CGA) recientemente revisada, por ejemplo, por Ratnasamy, C. y Wagner, JP (2009) 'Water Gas Shift Catalysis', *Catalysis Reviews*, 51: 3, 325-440. En la CGA, el agua y el monóxido de carbono reaccionan para formar hidrógeno y dióxido de carbono.

Al aplicar el proceso de CGA, en general, uno puede elegir o usar combinaciones de cuatro opciones: conversión a alta temperatura (CAT), conversión a temperatura media (CTM), conversión a baja temperatura (CBT) y conversión de gas ácido. Cada opción tiene preferencias considerando los catalizadores. El reactor de CAT tiene un intervalo de temperatura de 350-600 °C y el gas de salida tiene un nivel de CO de poco % en volumen. En algunas aplicaciones, el nivel de CO disminuye aún más con un reactor de CBT después del CAT. Debido a que el intervalo de temperatura del CBT está entre 150-300 °C, se necesita un enfriador entre etapas. Después del reactor de CBT, el nivel de CO puede ser incluso inferior al 1 % en volumen.

35 Dependiendo de la fuente del gas de síntesis, la mezcla de gases puede contener cantidades significativas de impurezas que influyen en la reacción de CGA. También algunas reacciones secundarias producen compuestos no deseados incluso a partir de gas de síntesis puro. Teniendo en cuenta la elección de un catalizador, los compuestos de azufre son relevantes, ya que se sabe que la mayoría de los catalizadores de CGA tienen una tolerancia al azufre muy pobre. Hay dos formas posibles de lidiar con el azufre: se puede eliminar del gas de alimentación antes del proceso de CGA o se puede usar un catalizador de CGA tolerante al azufre. Cuando se aplica el catalizador tolerante al azufre, el proceso de CGA se denomina conversión de gas ácido.

Para las reacciones de conversión de gas ácido, es difícil encontrar catalizadores adecuados que sean activos y toleren el azufre. Un catalizador que se sabe que es adecuado es un catalizador de CoMo dentro del intervalo de temperatura entre 230-470 °C. Estos catalizadores tienen una muy buena tolerancia al azufre; de hecho requieren una sulfuración para funcionar correctamente. Sin embargo, su actividad en la CGA no es tan buena como la de los catalizadores de CBT en el gas de alimentación libre de azufre. Su actividad depende mucho de una presulfuración con éxito. Según un manual de Catalyst (Twigg, MV (ed.), *Catalyst Handbook*, 2. ed., Wolfe Publishing Ltd, Frome 1989, 608 p. 306), los catalizadores aplicados habitualmente para el CAT, los catalizadores de FeCr, también son activos en forma sulfurada, pero su actividad se reduce al 50 % de la actividad CAT original.

Un problema con los catalizadores sulfurados es que el funcionamiento adecuado del catalizador requiere un nivel mínimo de azufre. Con el gas de síntesis, por ejemplo, el contenido de azufre de origen en la biomasa puede variar según los lotes de materia prima. El contenido de azufre puede incluso ser demasiado bajo para los requisitos del catalizador de conversión de gas ácido. En estos casos, añadir derivado de azufre a la reacción de CGA para proporcionar un nivel suficiente de azufre aumenta la carga para eliminarlo en las etapas de reacción posteriores. Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar un catalizador de CGA activo en concentraciones variables de azufre.

60 La reacción de conversión de gas y agua descrita en la técnica anterior está diseñada habitualmente para gas de síntesis originado a partir de carbón o gas natural. La composición, por ejemplo, las relaciones de los componentes principales, las impurezas y las trazas difieren según el origen de la materia prima y tienen características que se originan a partir de la biomasa utilizada. Por lo tanto, los métodos y estrategias previamente exitosos para las materias primas tradicionales no son fácilmente aplicables a la gasificación de biomasa y su posterior refinamiento. Otro objetivo de una realización de la presente invención es proporcionar un proceso alternativo adecuado para producir hidrocarburos a partir de biomasa.

Además, cuando se aplica la reacción de CGA como se describe en la bibliografía, el objetivo es minimizar el monóxido de carbono y así maximizar su conversión, por ejemplo, cuando se usa como parte de la producción de amonio. Como se entiende en el contexto de la presente invención, el monóxido de carbono es un reactivo valioso para la síntesis subsiguiente y su pérdida no es de ninguna manera deseable. Aplicar CGA antes de la síntesis de hidrocarburo o de derivado de hidrocarburo, difiere de las aplicaciones convencionales de CGA ya que no hay necesidad de maximizar  $H_2/CO$  pero la relación requerida es baja en comparación con, por ejemplo, los requisitos de una unidad de producción de hidrógeno. Esto significa que la actividad del catalizador y los requisitos de selectividad no son tan estrictos. El objetivo en este caso es proporcionar una alimentación adecuada para la síntesis de hidrocarburos o derivados de hidrocarburos ajustando, mediante una reacción de CGA óptima, la relación de hidrógeno a monóxido de carbono a aproximadamente al menos 1,7.

El documento US2009/246120 describe un proceso de conversión ácida utilizando gas de síntesis que se produce por gasificación, por ejemplo, gasificación de biomasa. En la conversión ácida se usa un catalizador de  $Fe_2O_3-Cr_2O_3$ .

### Sumario de la invención

Los presentes inventores han descubierto sorprendentemente que el proceso desde la materia prima de biomasa hasta el hidrocarburo o derivados del mismo puede implementarse realizando un método de acuerdo con la reivindicación 1.

El catalizador de FeCr actualmente utilizado en la etapa de CGA de este proceso ha demostrado ser sorprendentemente eficiente proporcionando una buena conversión de monóxido de carbono a dióxido de carbono y, al mismo tiempo, tolerante a las impurezas presentes en la alimentación. Especialmente, la tolerancia para los derivados de azufre fue inesperada en vista de la técnica anterior. Por primera vez, se mostraron resultados a largo plazo con una pérdida moderada de actividad y prácticamente ninguna acumulación perjudicial de azufre para un catalizador de FeCr en una alimentación que contiene azufre. Otro hallazgo interesante fue que la presencia de amonio ( $NH_3$ ) en la alimentación de CGA aumentó la conversión de CO. Sin limitarse a una teoría, se supone que la composición general, especialmente el contenido de dióxido de carbono del 10-40 % en volumen, en la alimentación obtenida de la biomasa, junto con el vapor, podría contribuir al rendimiento y la resistencia inesperados del catalizador.

La solicitud describe un método para producir derivados de hidrocarburos del mismo que comprende las etapas de

- producir a partir de materia prima de biomasa un gas que comprende monóxido de carbono, hidrógeno, el 10-40 % en volumen de dióxido de carbono y al menos un derivado de azufre como impureza;
- convertir una parte de dicho monóxido de carbono en presencia de vapor en dióxido de carbono e hidrógeno con una reacción de conversión de gas y agua empleando un catalizador de FeCr;
- convertir en una reacción de síntesis al menos una parte del monóxido de carbono e hidrógeno contenido en el gas en un producto seleccionado entre la composición de hidrocarburos o un derivado orgánico del mismo; y
- recuperar el producto.

### Breve descripción de las figuras

La Figura 1 describe una presentación esquemática de las etapas del proceso de una realización de la presente invención.

### Descripción detallada de la invención

En el presente documento se proporciona un método para ajustar la relación de hidrógeno a monóxido de carbono en gas de síntesis, que comprende las etapas de

- proporcionar un gas de síntesis a partir de materia prima de biomasa, dicho gas de síntesis que comprende monóxido de carbono, hidrógeno, el 10-40 % en volumen del gas seco de dióxido de carbono, y al menos un derivado de azufre como impurezas;
- convertir una parte de dicho monóxido de carbono en presencia de vapor en dióxido de carbono e hidrógeno con una reacción de conversión de gas y agua empleando un catalizador de FeCr.

En la primera etapa, se proporciona un gas que comprende monóxido de carbono, hidrógeno, el 10-40 % en volumen del gas seco de dióxido de carbono y derivados de azufre. Preferiblemente, la mezcla de gases es rica en hidrógeno y monóxido de carbono, por lo que puede denominarse gas de síntesis. Una forma preferida de

proporcionar un gas de síntesis a partir de materia prima de biomasa es la gasificación de la materia prima de biomasa, porque proporciona una mezcla gaseosa de los gases mencionados que comprende dióxido de carbono al 10-40 % en volumen del gas seco. Otros medios para proporcionar dicho gas de síntesis a partir de materia prima de biomasa comprenden, por ejemplo, refinar gases de escape del tratamiento de residuos, gases recuperados de vertederos, procesos de fermentación, etc.

Como una realización específica, en el presente documento se proporciona por tanto un método para producir hidrocarburos C<sub>4</sub>-C<sub>90</sub> a partir de la materia prima de biomasa, que comprende las etapas de, gasificar dicha materia prima de biomasa para producir un gas que comprende monóxido de carbono, hidrógeno, el 10-40 % en volumen de dióxido de carbono y derivados de azufre; convertir una parte de dicho monóxido de carbono en presencia de vapor en dióxido de carbono e hidrógeno con una reacción de CGA que emplea un catalizador de FeCr; convertir en un reactor de FT al menos una parte del monóxido de carbono y el hidrógeno contenido en el gas en hidrocarburos C<sub>4</sub>-C<sub>90</sub>; y recuperar los hidrocarburos C<sub>4</sub>-C<sub>90</sub>.

Esta realización fue de especial interés para los presentes inventores, pero los resultados obtenidos demostraron ser generalizables también a otras realizaciones.

Por lo tanto, la presente descripción desvela como una realización, un nuevo proceso para producir hidrocarburos o derivados de los mismos a partir de una materia prima de biomasa. En este contexto, se entiende que la biomasa abarca cualquier material biológico de organismos vivos o recientemente vivos de origen vegetal, animal o microbiano. Los residuos forestales, como árboles muertos, ramas y tocones de árboles, recortes de jardín, astillas de madera y basura, pueden utilizarse en procesos de biomasa a líquido (BAL). También se pueden usar los residuos ricos en carbono de los procesos industriales, como la producción de pulpa y papel, el prensado de aceite u otra industria alimentaria. En general, cuando se utiliza biomasa como materia prima, debe haber cierta flexibilidad y adaptabilidad incorporada y diseñada en las instalaciones, líneas y procesos de producción. La materia prima, aunque generalmente clasificable como biomasa, puede variar incluso dentro de la misma unidad de gasificación dependiendo de la disponibilidad de diferentes materiales. Como está involucrada la biología, las causas naturales de variabilidad incluyen la geografía, el suelo, las estaciones, los rendimientos, etc. También la política y los mercados definen la accesibilidad y la asequibilidad de los recursos de biomasa para estos fines. Como consecuencia, incluso cuando se usa solo biomasa como materia prima, puede ser heterogénea en volumen, humedad, contenido de carbono, impurezas y otros factores que afectan el presente proceso.

La composición del gas producto depende del recurso de materia prima de biomasa. La madera, la corteza, los cereales, la paja, el bagazo, etc. son posibles materias primas para la producción de biocombustibles. Por razones éticas, se prefieren las materias primas no alimentarias. La biomasa leñosa está compuesta de hemicelulosa, celulosa, lignina y algunos compuestos orgánicos y minerales. En la biomasa, el nivel de contenido de carbono es de alrededor del 50 % en peso, el 6 % en peso de hidrógeno y el 42 % en peso de oxígeno. Estos niveles son típicos para todos los tipos de biomasa leñosa. En la Tabla 1 se presentan algunos ejemplos.

Tabla 1. Contenido de CHO en función de las fuentes de materia prima de biomasa.

	Ramas de sauce	Pino	Residuos forestales	Serrín
C (% en peso)	45,5	51,74	50,8	51,02
H (% en peso)	6,1	6,09	6,0	6,00
O (% en peso)	44,0	41,81	39,4	42,50

Los componentes relevantes del gas de síntesis son el monóxido de carbono y el hidrógeno, pero es evidente que también contiene otros gases. Las cantidades de otras sustancias están fuertemente influenciadas por varios factores como el hábitat original y el tipo de biomasa. Estas sustancias incluyen N, Si, Ca, Mg, K, Na, P, S, Cl, F, Al, Fe, Mn, Cu, Zn, Co, Ni, Cr, Hg, Pb, Cd, V y alquitranes. El alquitrán se entiende en el presente documento como una mezcla de hidrocarburos aromáticos (poli)cíclicos y algunos hidrocarburos que contienen oxígeno. En el proceso de gasificación de biomasa, la mayor parte de la materia inorgánica forma partículas sólidas (cenizas), que pueden separarse del gas de síntesis mediante filtración. Sin embargo, los compuestos inorgánicos también pueden formar sustancias gaseosas que son más difíciles de separar y pueden influir en la reacción de CGA, por ejemplo, el contenido de azufre, habitualmente presente como H<sub>2</sub>S, es de aproximadamente 50-250 ppm en el gas cuando se utilizan residuos forestales como materia prima para gasificar.

Habitualmente, la gasificación de la materia prima de biomasa para producir un gas de síntesis tiene lugar en presencia de oxígeno. Para la producción de combustible por el proceso FT, se prefiere usar un gas que contenga oxígeno para la gasificación con el fin de alcanzar temperaturas razonablemente altas y reducir la formación de subproductos nitrogenados. Ejemplos de gases adecuados son aire y gas oxígeno. La gasificación puede promoverse introduciendo vapor, aire u oxígeno en el reactor, obteniéndose resultados particularmente ventajosos con oxígeno y oxígeno en combinación con vapor.

La biomasa generalmente se gasifica en un reactor de lecho fluidizado o en un gasificador de reactor de lecho fluidizado circulante (CFB) en presencia de oxígeno a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 700 a 1400 °C. Preferiblemente, la gasificación de la materia prima en presencia de oxígeno se realiza a una temperatura

de al menos 1000 °C. En estas condiciones, la biomasa, como los materiales lignocelulósicos, producirá un gas que contiene monóxido de carbono e hidrógeno, es decir, los componentes del gas de síntesis, así como dióxido de carbono y gas de agua. Además, generalmente contiene algunos hidrocarburos e impurezas, como derivados de azufre y nitrógeno y metales traza y derivados de los mismos.

5 En el reactor de gasificación, el lecho circulante está formado por un material de lecho granular o en partículas, como arena y/o un material inorgánico similar. El CaO, que puede obtenerse introduciendo carbonato de Ca en el reactor de gasificación, se usa como catalizador para la descomposición de alquitranes en la gasificación. La biomasa puede estar en forma de partículas, gránulos o astillas o partes similares gruesas o finamente divididas.

10 Según una realización, la biomasa se puede usar prácticamente tal cual según se recoge. De acuerdo con otra realización, la biomasa se muele o tritura a un tamaño medio de partículas o gránulos de menos de aproximadamente 50 mm, preferiblemente de menos de aproximadamente 40 mm, en particular de aproximadamente 25 a no más de 1 mm antes de la gasificación. La biomasa también se puede introducir al gasificador en forma de una corriente de líquido, por ejemplo, una corriente líquida obtenida por pirólisis de biomasa.

15 En el caso de la biomasa sólida, habitualmente se introduce al reactor con un contenido de humedad de menos del 30 % en peso, preferiblemente menos del 25 % en peso, por ejemplo aproximadamente del 5 al 20 % en peso.

20 Dependiendo de la temperatura, las cualidades de la biomasa y la concentración de oxígeno, la "conversión de carbono", es decir, la conversión del carbono elemental contenido en la materia prima en compuestos ligeros, hidrocarburos, derivados y alquitrán, es superior al 70 %. preferiblemente superior al 75 %, en particular superior al 80 % en peso del carbono en la materia prima.

25 El proceso general puede mejorarse adicionalmente añadiendo una etapa en la que al menos algunos de los compuestos aromáticos contenidos en el gas obtenido por gasificación de la materia prima se eliminan antes de procesar adicionalmente monóxido de carbono e hidrógeno en los hidrocarburos C<sub>4</sub>-C<sub>90</sub> deseados o derivados de los mismos. Especialmente los compuestos aromáticos eliminados comprenden al menos uno, preferiblemente dos compuestos seleccionados entre benceno, tolueno y naftaleno. La eliminación del benceno es deseable, ya que es perjudicial tanto para la salud laboral como para el medio ambiente. Se sabe que el benceno y especialmente el naftaleno obstruyen el equipo del proceso a bajas temperaturas.

30 El escape de la gasificación no es la alimentación óptima para los reactores de síntesis. La relación de hidrógeno a monóxido de carbono es baja, habitualmente de 0,5 a 1,0 después de la gasificación y la reforma opcional, y por lo tanto debe aumentarse. El ajuste de la relación de hidrógeno a monóxido de carbono tiene como objetivo elevar dicha relación a un valor de al menos 1,5, preferiblemente al menos 1,7. El valor óptimo para la síntesis de metanol es de aproximadamente 2 (Roberts et al. Fig. 7, [http://www.fischer-tropsch.org/DOE/conf/proc/USDOE-COALLIQ & GAS/96001664/de96001664\\_rpt23.pdf](http://www.fischer-tropsch.org/DOE/conf/proc/USDOE-COALLIQ_GAS/96001664/de96001664_rpt23.pdf)) para otras síntesis de alcohol a un máximo de 2 y para la reacción FT de 1,7 a aproximadamente 2. Sin embargo, un valor considerablemente mayor producido durante la reacción de CGA puede ser óptimo dependiendo del proceso general. Como solo una parte del monóxido de carbono se convierte en la reacción de CGA de acuerdo con la invención, un experto en la materia sabe cómo diseñar el proceso para proporcionar la relación deseada. Se prefiere evitar una parte del gas de alimentación sin someterlo a la reacción de CGA, combinando después dichas porciones reaccionadas y derivadas en proporciones óptimas para obtener la relación deseada de hidrógeno a monóxido de carbono. Calcular dichas partes y porciones requiere habilidades básicas de un experto.

45 Como una realización específica, la reacción FT requiere proporcionar el efecto deseado, que los reactivos estén presentes en una relación molar de al menos 1,7, preferiblemente de aproximadamente 2. La relación óptima se basa en la estequiometría de reacción, en la que la relación de 2 da como resultado el consumo de materiales de partida más eficiente. Esto se aplica especialmente cuando se emplea catalizador de cobalto. Sin embargo, también se puede usar catalizador de hierro, en el que se prefiere la relación de 1,8 debido a las reacciones secundarias que afectan el equilibrio general.

50 En el proceso de la presente invención, dicho aumento de la relación de hidrógeno a monóxido de carbono se logra sometiendo el gas a una reacción de conversión de gas y agua, en la que se produce hidrógeno haciendo reaccionar monóxido de carbono en presencia de vapor para producir dióxido de carbono e hidrógeno. Sorprendentemente, en dicha conversión de agua y monóxido de carbono a dióxido de carbono e hidrógeno, se obtuvieron muy buenos resultados usando un catalizador de FeCr con gas de síntesis a base de biomasa. El vapor en la alimentación es beneficioso para el catalizador, ya que lo protege de la reducción excesiva. Sin embargo, el exceso exagerado de vapor afecta negativamente a las reacciones de equilibrio, dado que la relación H<sub>2</sub>/CO aumenta innecesariamente.

60 Una persona experta puede calcular la cantidad de vapor en la alimentación teniendo en cuenta factores (temperatura, caudal, etc.) que influyen en la velocidad de reacción.

Aunque la técnica anterior enseña a usar un catalizador sulfurado con una alimentación que contiene azufre, los experimentos demostraron que el pretratamiento de sulfuración no es necesario o incluso beneficioso con la composición de alimentación obtenida de la gasificación de biomasa. Por contenido de azufre en el gas se entiende en el presente documento la cantidad total de derivados de azufre calculada como azufre elemental. En el método

de la invención, el contenido de azufre en dicho gas que ingresa a CGA es de 30 ppm a 500 ppm, lo más preferiblemente de 50 a 250 ppm. Otras impurezas presentes en el gas introducido al reactor de CGA son aproximadamente:  $\text{NH}_3$  50-10.000 ppm,  $\text{HCN}$  del 5-10 % de la cantidad de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  del 10 al 40 % en volumen,  $\text{HCl}$  de 20 a 200 ppm y compuestos aromáticos de 1000 a 4000 ppm en masa, en el que el benceno se encuentra de 200 a 1000 ppm y el naftaleno de 20 a 100 ppm. A lo largo de la presente descripción, todas las medidas dadas como ppm se refieren a ppm en masa.

Con un catalizador de FeCr se hace referencia en el presente documento a un catalizador que contiene  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Los catalizadores de FeCr conocidos en la técnica contienen aproximadamente el 80-90 % (peso) de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , el 8-10 % de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , siendo el resto promotores y estabilizadores como óxido de cobre,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , álcali,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ , etc. Las áreas de superficie BET de estos catalizadores varían entre 30-100  $\text{m}^2/\text{g}$  dependiendo de los contenidos de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y las temperaturas de calcinación (Ratnasamy y Wagner, p. 334, último párrafo). Una de las principales funciones del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es evitar la sinterización y, por consiguiente, la pérdida de la superficie de los cristallitos de óxido de hierro durante la puesta en marcha y la posterior operación. El  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  puro, cuando se usa como catalizador de CAT, se desactiva rápidamente debido a la sinterización de los cristallitos de óxido de hierro. Además de ser un promotor textural que evita la sinterización de los cristallitos de óxido de hierro, el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  también funciona como promotor estructural para mejorar la actividad catalítica intrínseca del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Tal y como se suministra, el catalizador de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  es una solución sólida de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , en el que el ion de  $\text{Cr}^{3+}$  sustituye, isomorfa y parcialmente, los iones de  $\text{Fe}^{3+}$  en la estructura reticular del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Aunque la mayoría de los iones de cromo en el nuevo catalizador están presentes en el estado  $\text{Cr}^{3+}$ , una pequeña fracción, especialmente en la superficie, está presente en el estado hexavalente, como  $\text{CrO}_3$ . Durante la puesta en marcha en el reactor industrial, el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se reduce a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en gas de síntesis a 300-450 °C.

El catalizador de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  no es extremadamente sensible a la presencia de azufre y puede tolerar la presencia de cantidades sustanciales de azufre debido a la fácil reversibilidad de la reacción de sulfuración (Ratnasamy y Wagner, p. 336, eq. 20) Los catalizadores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pueden tolerar azufre hasta aproximadamente 1000 ppm. El catalizador de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  se sulfura durante el uso y, en el estado sulfurado, su actividad es mucho menor que en el estado de óxido (Ratnasamy y Wagner, página 362). La velocidad de la reacción de CAT está limitada por la difusión de poros y depende linealmente de las presiones parciales de vapor en condiciones industriales (Ratnasamy y Wagner p. 337). Si bien es importante mantener relaciones suficientemente altas de  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ , el paso de vapor, en ausencia de reductores como  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$ , sobre el catalizador de óxido de hierro-óxido de cromo reducido, puede reoxidar el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Ratnasamy y Wagner Eq. 19) y, por tanto, reducir la actividad catalítica.

Los experimentos realizados con CGA en el presente documento, mostraron que la mejor conversión de monóxido de carbono se obtuvo cuando la reacción de conversión de gas y agua se realizaba a una temperatura de entre 380 °C y 430 °C para proporcionar una función suficiente del catalizador y la consiguiente conversión de  $\text{CO}$ . En el artículo de revisión (Ratnasamy, C. y Wagner, JP (2009) 'Water Gas Shift Catalysis', Catalysis Reviews, 51: 3, p. 340, I. 1-3), se mencionó el valor 510 °C como la temperatura operativa máxima. Con catalizador nuevo se hace referencia en el presente documento a un catalizador que no ha sido sulfurado antes de la introducción en la construcción del reactor de CGA.

En la bibliografía, la actividad de un catalizador de FeCr disminuye, incluso a la mitad de la original, cuando se añade  $\text{H}_2\text{S}$  a la alimentación. Sin embargo, el efecto del  $\text{H}_2\text{S}$  sólo ha sido investigado a presión atmosférica y para velocidades de alimentación significativamente más altas con una composición de alimentación que simula gas de síntesis derivado del carbón. Nuestros experimentos sugieren que el efecto de desactivación de  $\text{H}_2\text{S}$  disminuye a presiones más altas. Esto probablemente se deba a que se inhibe la formación de sulfuro metálico o se promueve la reoxidación de sulfuro metálico debido a la mayor presión parcial de otros componentes en el gas. En consecuencia, la composición de la alimentación, la GHSV y la presión del reactor influyen en cuán grande es el efecto de desactivación de  $\text{H}_2\text{S}$ .

La presión de la reacción de CGA generalmente es de 1 a 10 bares. En experimentos realizados para demostrar la presente invención, la presión mostró tener efecto en la CGA. El efecto nocivo del azufre que reduce la conversión de monóxido de carbono se eliminó casi por completo en las condiciones de la invención y a una presión de 5 bares. Por lo tanto, preferiblemente la reacción de CGA dentro de la presente invención se realiza a una presión de 3 a 6 bares.

La velocidad espacial, GHSV, está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 3000 a 5000  $\text{h}^{-1}$ , aunque es posible un intervalo más amplio de aproximadamente 1000 a 10.000  $\text{h}^{-1}$ .

Después de la reacción de CGA y lavados opcionales, el gas se introduce a un reactor de síntesis. La síntesis en el presente documento puede referirse a síntesis de hidrocarburos, síntesis de alcohol, como butanol, o síntesis de carbonato de alquilo. Estos son conocidos en la técnica, pero como ejemplo preferido, ahora se describe en detalle la síntesis de hidrocarburos que emplea el proceso Fisher-Tropsch. Un experto entiende que el presente método para ajustar la relación de hidrógeno a monóxido de carbono también puede aplicarse igualmente a otras reacciones de síntesis.

Según una realización relacionada con la síntesis de FT, en el reactor de FT al menos una parte del monóxido de carbono e hidrógeno contenido en el gas se convierte en una composición de hidrocarburos que comprende hidrocarburos C<sub>4</sub>-C<sub>90</sub>, en otras palabras, hidrocarburos que tienen un número de carbonos en el intervalo de 4 (incluido) a 90 (incluido). Los productos obtenidos en la reacción de Fischer-Tropsch, dichos hidrocarburos C<sub>4</sub>-C<sub>90</sub>, incluyen destilados y productos hidroconvertidos, por ejemplo, combustibles tales como nafta, kero y diésel, petróleos base y n-parafinas, materias primas de detergentes ligeras y cera.

La síntesis de Fischer-Tropsch se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 125 a 350 °C, preferiblemente de 200 a 260 °C. La presión varía preferiblemente de 5 a 150 bares, más preferiblemente de 5 a 80 bares absolutos. En la síntesis de Fischer-Tropsch, se forma especialmente más del 65 % en peso de hidrocarburos C<sub>4</sub>-C<sub>90</sub>, preferiblemente más del 85 % en peso de hidrocarburos C<sub>4</sub>-C<sub>90</sub>. Dependiendo del catalizador y las condiciones de conversión, la cantidad de hidrocarburos C<sub>20</sub>-C<sub>90</sub> de cera pesada puede ser de hasta el 60 % en peso, a veces de hasta el 70 % en peso, y a veces incluso de hasta el 85 % en peso.

Los catalizadores para usar en la reacción de Fischer Tropsch comprenden habitualmente un metal del Grupo VIII de la Tabla Periódica de los Elementos. Los metales catalíticamente activos particulares incluyen rutenio, hierro, cobalto y níquel, de los cuales se prefiere el cobalto. Para tener una superficie metálica activa grande, el metal de Fischer-Tropsch catalíticamente activo está soportado sobre un soporte poroso que habitualmente es un óxido o silicato metálico refractario o una combinación de los mismos. Los ejemplos de soportes porosos preferidos incluyen sílice, alúmina, titania, circonia, ceria, galia.

El metal de Fischer-Tropsch catalíticamente activo puede estar presente en el catalizador junto con uno o más promotores metálicos o cocatalizadores. Dependiendo del promotor particular en cuestión, puede estar presente como un metal o como un óxido metálico. Los promotores metálicos típicos incluyen renio, platino y paladio. Los ejemplos de óxidos metálicos comprenden derivados de titanio, circonio, manganeso y/o vanadio.

Así, como ejemplo, un catalizador de Fischer-Tropsch puede comprender cobalto como metal catalíticamente activo y circonio como promotor o cobalto como metal catalíticamente activo y manganeso y/o vanadio como promotor, en el que la relación atómica de cobalto:(manganeso + vanadio) es ventajosamente de al menos 12:1.

El catalizador compuesto de Fischer-Tropsch se somete habitualmente a calcinación para eliminar el agua cristalina, descomponer los productos de descomposición volátiles y convertir los compuestos orgánicos e inorgánicos en sus respectivos óxidos. Después de la calcinación, el catalizador resultante puede activarse poniendo en contacto el catalizador con hidrógeno o un gas que contiene hidrógeno, habitualmente a temperaturas de aproximadamente 200 a 350 °C.

La síntesis de Fischer-Tropsch puede llevarse a cabo en un régimen de fase en suspensión o en un régimen de lecho en ebullición, en el que las partículas de catalizador se mantienen en suspensión por un gas superficial ascendente y/o velocidad del líquido. Opcionalmente, se utiliza un proceso Fischer-Tropsch de lecho fijo, como un lecho fijo multitubular.

La relación vapor/gas también puede afectar la producción de hidrocarburos (principalmente metano) por la reacción Fischer-Tropsch. Para minimizar dichas reacciones indeseables, se garantiza una relación mínima de vapor a gas de 0,4 en la CGA.

Un experto en la materia conoce las etapas de lavado que contribuyen al rendimiento general del proceso según la reivindicación 1. Por lo tanto, según otra realización, dicho proceso comprende además al menos una etapa de lavado. Dichas etapas de lavado podrían seleccionarse entre lavados con sulfato, lavados con alcohol, lavados con agua, lavados con piridina, etc. En el campo, se sabe que, por ejemplo, la etapa de lavado con metanol se aplica antes de las reacciones en las que se requieren condiciones sin agua.

Se describen ejemplos de otros lavados conocidos en la técnica, por ejemplo, en el documento DE102007051181. El método implica el burbujeo selectivo de materiales de tipos respectivos por gas crudo que es guiado en un flujo inverso a un detergente de acción física en dos etapas. Se produce una corriente de metanol a través de una tubería por separación de un tipo de material. Se produce otra corriente de metanol a partir de una porción del detergente que está libre del otro tipo de material y se carga con la materia, en una de las etapas, por separación del material. La corriente de metanol se vuelve a guiar como detergente en una de las etapas de burbujeo.

La publicación DE19610846 A1 proporciona un ejemplo de un proceso para eliminar el cianuro de hidrógeno mediante un lavado. Se compone de burbujeo físico del gas para eliminar el H<sub>2</sub>S y los otros componentes ácidos usando un agente de burbujeo, que se regenera y se reutiliza en el proceso con el burbujeo simultáneo de cianuro de hidrógeno con H<sub>2</sub>S y los componentes ácidos. A continuación se añade SO<sub>2</sub> seguido de NH<sub>3</sub> y/o álcali al agente de burbujeo.

Para limpiar el gas de síntesis de los carbonilos metálicos, se han desarrollado varias técnicas. Un experto conoce un método denominado Rectisol, desvelado en la publicación de patente DE 26 10 892, en donde, el gas crudo se

somete inicialmente a una eliminación de HCN usando una pequeña porción de metanol regenerado como líquido de burbujeo, en una etapa de burbujeo previo. A continuación, el gas crudo se burbujea con la cantidad principal del metanol regenerado para absorber H<sub>2</sub>S del mismo. Tanto el metanol de burbujeo previo como el metanol de burbujeo principal están cargados de sustancias absorbidas del gas y contienen el carbonilo metálico. El metanol se utiliza a una temperatura de -60 °C a 0 °C. A continuación, el metanol se somete a expansión, evacuación, tratamiento térmico para desgasificar y a continuación a una etapa de calentamiento adicional con cualquier tratamiento adicional en un reactor antes del reciclaje. Con este proceso, se evita la formación de depósitos de compuestos de metales pesados, especialmente sulfuros metálicos formados a partir de los carbonilos metálicos, en la columna de desgasificación de los depuradores de gas y se aumenta la vida útil de dichos equipos.

Otro método para la eliminación de compuestos de carbonilo metálico se conoce por la solicitud de patente DE 43 36 790. En este proceso, antes de ser admitido en una columna de regeneración, se calienta una corriente de líquido de burbujeo altamente cargada y con poca carga y cada una se introduce a un reactor. La corriente altamente cargada del líquido de burbujeo, junto con el condensado que se produce por la condensación parcial del vapor del sistema de condensación de la columna de regeneración, se introducen a un reactor que proporciona un tiempo de residencia suficiente.

Otro documento que desvela lavados de metanol es la patente US 2005035326. Una solución de burbujeo de metanol/agua que contiene sulfuros metálicos coloidales formados a partir de carbonilos metálicos y resultantes del burbujeo de gas de síntesis, se somete a aglomeración de los sulfuros metálicos antes de que la solución de burbujeo a separar entre en la columna de separación. La aglomeración se lleva a cabo en un recipiente de precipitación y el líquido de burbujeo se diluye antes de que ingrese al recipiente de precipitación.

Opcionalmente, el método de la invención puede comprender además una etapa en la que se extrae dióxido de carbono del gas aguas abajo de cualquier proceso de lavado de gas dispuesto antes del reactor Fischer-Tropsch. Para un experto en la materia, los medios adecuados para separar el dióxido de carbono del gas incluyen filtración por membrana, absorción por oscilación de presión y lavado con un líquido capaz de absorber dióxido de carbono.

Los hidrocarburos recuperados del proceso global después de la reacción FT y opcionalmente otras etapas del proceso comprenden principalmente hidrocarburos lineales que tienen de 4 a 90 átomos de carbono, denominados en el presente documento hidrocarburos C<sub>4</sub>-C<sub>90</sub>. Algunos hidrocarburos ramificados pueden estar presentes en el producto, pero la mayoría de los hidrocarburos del producto son lineales. Principalmente los hidrocarburos están saturados (alcanos) aunque pueden incluirse compuestos insaturados en una cantidad menor de menos del 10 % en moles, en particular menos de aproximadamente el 5 % en moles. Dependiendo del catalizador utilizado, se pueden formar algunos hidrocarburos oxigenados como impurezas en la reacción FT.

Los hidrocarburos recuperados del proceso de la invención preferiblemente pueden tratarse adicionalmente para producir un combustible o lubricante para motores de combustión. Una realización es producir hidrocarburos adecuados para aplicaciones de combustible que tienen puntos de corte por destilación en el intervalo de aproximadamente 40 a 350 °C, en particular de 180 a 300 °C. El número de carbonos de dichas composiciones están en el intervalo de 10 a 25. El combustible puede ser, por ejemplo, GLP (gas licuado de petróleo), gasolina, diésel o cualquier combustible para aviones.

En el caso de ceras e hidrocarburos similares que son sólidos o semisólidos a temperatura ambiente y, en general, también en el caso de hidrocarburos de alto peso molecular, la composición de hidrocarburos obtenida de la síntesis de FT se procesa preferiblemente por hidrogenación con gas hidrógeno a una mayor temperatura en presencia de un catalizador para producir una composición de hidrocarburos adecuada como hidrocarburo de clase diésel o como una composición a partir de la cual se puede producir dicho hidrocarburo. Habitualmente, la hidrogenación con hidrógeno gaseoso se realiza a una temperatura de aproximadamente 220-270 °C en un reactor de lecho fijo. El catalizador habitualmente es un catalizador metálico soportado o no soportado, por ejemplo, níquel sobre carbono.

Después de la hidrogenación, preferiblemente, se realiza una etapa de isomerización para producir hidrocarburos parafínicos y una composición similar para usar como combustibles.

Según otra realización, el presente proceso se emplea para producir hidrocarburos adecuados para aplicaciones lubricantes, teniendo dichas composiciones un número de carbonos en el intervalo de 30 a 40.

Un experto en la materia entiende que la esencia de la invención, el ajuste de la relación de hidrógeno a monóxido de carbono, es aplicable a muchos procesos alternativos aguas arriba y aguas abajo de la CGA. Sin embargo, los presentes inventores han proporcionado, como ejemplo, una realización específica del proceso de la invención donde el gas de síntesis de biomasa producido por gasificación a una temperatura de aproximadamente 750-950 °C. Por tanto el producto de la gasificación todavía contiene algunos hidrocarburos sin reaccionar. Para convertir todos los hidrocarburos en componentes de gas de síntesis, el efluente de un gasificador se introduce a un reformador, ya sea un reformador térmico o un reformador catalítico, en el que el gas se somete a reacciones térmicas adicionales que dan una mezcla de producto de gas de síntesis que contiene menos subproductos.

Después de la etapa de reforma, la composición del gas comprende, por ejemplo del 10 al 40 % en volumen de CO<sub>2</sub>, del 0,5 al 6 % en volumen de CH<sub>4</sub>, del 20 al 40 % en volumen de H<sub>2</sub>, del 10 al 30 % en volumen de CO, de 100 a 400 ppm de H<sub>2</sub>S y cantidades menores de otras impurezas. Entonces se somete a CGA.

- 5 En consecuencia, dicho proceso comprende además una etapa de reforma del gas obtenido por gasificación de la materia prima de biomasa antes de dicha reacción de conversión de gas y agua. Más específicamente, el proceso general se realiza siguiendo las etapas de:
- 10 i) gasificar la materia prima en presencia de oxígeno para producir un gas que comprende monóxido de carbono, dióxido de carbono al 10-40 % en volumen del gas seco, hidrógeno, hidrocarburos y al menos un derivado de azufre;
- ii) introducir el gas obtenido por gasificación de la materia prima en un reformador;
- 15 iii) reformar el gas en presencia de oxígeno para aumentar la relación de hidrógeno a monóxido de carbono en un efluente gaseoso del reformador a un valor en el intervalo de 0,5 a 1,5;
- iv) retirar el efluente gaseoso de una salida del reformador;
- 20 v) convertir dicho efluente con una reacción de conversión de gas y agua empleando un catalizador de FeCr, en el que al menos una parte de dicho monóxido de carbono reacciona a dióxido de carbono e hidrógeno;
- vi) introducir el gas a un reactor de Fisher-Tropsch;
- 25 vii) convertir en el reactor de Fisher-Tropsch al menos una parte del monóxido de carbono y de hidrógeno contenido en el gas en una composición de hidrocarburos que comprende hidrocarburos C<sub>4</sub>-C<sub>90</sub>; y
- viii) recuperar los hidrocarburos.

30 Preferiblemente, la gasificación i) se lleva a cabo a una primera temperatura y el reformado iii) a una segunda temperatura, siendo dicha segunda temperatura esencialmente más alta que la primera temperatura. De acuerdo con esta realización, dicha reforma se lleva a cabo en un reformador de lecho catalítico a una temperatura superior a 600 °C, preferiblemente la temperatura máxima dentro del reformador es de aproximadamente 900-1200 °C. Lo más preferiblemente, la reforma se lleva a cabo como un procedimiento en dos etapas (dos reactores), en el que se aplican diferentes temperaturas y se emplea una temperatura máxima de 1200 °C en el segundo reactor.

35

### Ejemplos

*Ejemplo 1. Un catalizador de FeCr: Efecto inmediato de las impurezas sobre la conversión de CO.*

40

#### Configuración del reactor

Los experimentos de reacción de CGA se llevaron a cabo en un micro-reactor usando una composición de gas modelo simplificada. El sistema del reactor constaba de dos reactores consecutivos de lecho empaquetado (ø 2 cm) con líneas de alimentación de gas y agua calentadas y analizadores de gases de productos en línea. Los gases se introdujeron desde botellas de gas, excepto el hidrógeno que se introdujo desde una línea de compresor de hidrógeno. El agua se introdujo desde un tanque calentado a presión de aire (80 °C) usando una bomba neumática. El tanque de agua se colocó en una balanza para controlar la alimentación de agua. Después del reactor, el gas se condujo a través de una trampa fría (para condensar agua a 5 °C) y una campana de gas para ventilarlo.

50

#### Empaquetamiento del catalizador

El primer reactor, el reactor 1, se empaquetó con carburo de silicio inerte (SiC) y se usó como precalentador para garantizar que los gases de alimentación se calienten completamente antes de ingresar al segundo reactor, el reactor 2. El catalizador de FeCr se molió y se tamizó a un tamaño de partícula de 0,15-0,355 mm. El reactor 2 se empaquetó con 4 g de catalizador diluido con SiC usando una relación en volumen de 1:1. Se insertaron cuatro termopares en el bolsillo del termopar.

55

#### Condiciones de la prueba

60

No se aplicó un tratamiento catalítico previo especial. El reactor 1 se calentó a 400 °C y el reactor 2 a 300 °C en N<sub>2</sub> y la presión se ajustó a 5 bares antes de que la mezcla de gas de alimentación se introdujera en el reactor y la temperatura del reactor 2 se ajustó a 400 °C. La presión en todos los experimentos de impurezas fue de 5 bares y la temperatura de 400 °C. El flujo de alimentación total fue de 12 l/h, correspondiente a una GHSV de 3000 h<sup>-1</sup>. La composición básica de la alimentación se muestra en la Tabla 2.

65

Tabla 2. Composición básica de la alimentación.

GHSV	Flujo total	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
1/h	NI/h	% en vol.	% en vol.	% en vol.	% en vol.	% en vol.	% en vol.
3000	12,0	36	12	22	24	5	1

5 Los componentes de impurezas se adquirieron de AGA como mezcla de gases de hidrógeno diluido H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>, COS/H<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>. Sus concentraciones de alimentación se variaron en el experimento (véase la Tabla 3), de modo que la alimentación de H<sub>2</sub>S fue de 0 ppm, 100 ppm o 500 ppm (de la alimentación total en ppmv), la alimentación de COS de 0 ppm o 85 ppm y la alimentación de NH<sub>3</sub> de 0 ppm o 800 ppm. La alimentación de H<sub>2</sub> puro se equilibra para obtener la alimentación de hidrógeno total correcta.

Tabla 3. Secuencia de adiciones de impurezas de alimentación. Cada condición se mantuvo durante varios días.

Impurezas (ppmv)
-
100 ppm de H <sub>2</sub> S
500 ppm de H <sub>2</sub> S
100 ppm de H <sub>2</sub> S
100 ppm de H <sub>2</sub> S + 85 ppm de COS
100 ppm de H <sub>2</sub> S
100 ppm de H <sub>2</sub> S + 800 ppm de NH <sub>3</sub>
100 ppm de H <sub>2</sub> S
100 ppm de H <sub>2</sub> S + 85 ppm de COS + 800 ppm de NH <sub>3</sub>
100 ppm de H <sub>2</sub> S
-
500 ppm de H <sub>2</sub> S
500 ppm de H <sub>2</sub> S + 85 ppm de COS + 800 ppm de NH <sub>3</sub>
100 ppm de H <sub>2</sub> S + 85 ppm de COS + 800 ppm de NH <sub>3</sub>
Apagado

10

#### Análisis de producto

15 El gas producto se analizó en línea utilizando un analizador infrarrojo de transformada de Fourier y un cromatógrafo de gases (HP 5890) con detectores FID y TCD (ionización de llama y conductividad térmica). El análisis GC se realizó a partir de gas seco (es decir, gas después de la trampa fría a 5 °C), mientras que el análisis FTIR se realizó a partir de gas húmedo (antes de la trampa fría). Se realizaron tres o cuatro inyecciones de la GC y los resultados se calcularon como promedio. Los espectros de la FTIR se registraron durante un mínimo de una hora utilizando ciclos de medición de 20 s + 5 min de espera. Los resultados de la FTIR también se calcularon como promedio. Cuando los componentes de azufre y/o amoníaco estaban presentes en la alimentación, se analizaron algunas muestras de agua de la trampa fría para las concentraciones de H<sub>2</sub>S y NH<sub>3</sub>.

20

#### Cálculo de resultados

25 Las conversiones de CO se calcularon basándose en los resultados de GC. Como el agua se elimina antes del análisis de GC, el resultado de la GC es para la porción seca del gas producto. La porción de gas seco de la cantidad total de gas cambia durante la reacción a medida que la producción de hidrógeno consume agua. Las concentraciones de CO del producto seco gaseoso se convirtieron en concentraciones del producto total gaseoso de acuerdo con la ecuación:

30

$$CO_{tot} = CO_{seco} / (12 / (7,7 + ((H_2O_{entrada} / 0,8) - (H_2O_{salida} / 0,8)))) \quad (2)$$

en la que

35

12 es el flujo total de alimentación/producto (l/h)

7,7 es el flujo de alimentación seco (l/h)

0,8 es la masa de un litro de vapor (g).

40

H<sub>2</sub>O<sub>entrada</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>salida</sub> se determina a partir de tanque de alimentación y los pesos de los productos de la trampa fría a 5 °C. Los resultados de la FTIR fueron demasiado inestables para ser utilizados en estos cálculos.

#### **Resultados**

45

#### Conversión de CO

Se evaluó el efecto de diferentes componentes de impurezas en la alimentación comparando las conversiones de CO. Cada condición se mantuvo al menos durante varios días y las conversiones se calcularon como un promedio basado en los resultados de la GC como se muestra arriba. La conversión de CO en equilibrio en las condiciones de prueba (temperatura y composición de la alimentación) sería de aproximadamente el 75 % (es decir, el máximo teórico).

La conversión de CO sin impurezas en la alimentación fue del 56 %. Cuando se añadieron 100 ppm de H<sub>2</sub>S a la alimentación, la conversión disminuyó ligeramente al 55 %, pero cuando la alimentación de H<sub>2</sub>S se incrementó a 500 ppm, la conversión disminuyó aún más al 51 %. Cuando la alimentación de H<sub>2</sub>S se restauró a 100 ppm, la conversión volvió a subir al 53 %. Sin embargo, la alimentación de agua era demasiado baja en este punto (análisis adicional a continuación). La alimentación de agua se restauró al nivel original y después de esto, una combinación de 100 ppm de H<sub>2</sub>S y 85 ppm de COS en la alimentación condujo a una conversión del 55 %. En este punto, la línea base de la GC indicó algo de incrustación en la columna de la GC y se purificó mediante cocción.

Después de la cocción, una alimentación con 100 ppm de H<sub>2</sub>S llevó a una conversión del 57 %. La combinación de 100 ppm de H<sub>2</sub>S y 800 ppm de NH<sub>3</sub> en la alimentación condujo a una conversión del 60 %. Después de esto, se eliminó el NH<sub>3</sub> de la alimentación, pero la conversión se mantuvo en el 61 %. Entonces la alimentación se cambió a 500 ppm de H<sub>2</sub>S, 85 ppm de COS y 800 ppm de NH<sub>3</sub> y esto llevó a una conversión del 56 %. Por último, una combinación de 100 ppm de H<sub>2</sub>S, 85 ppm de COS y 800 ppm de NH<sub>3</sub> en la alimentación llevó a una conversión del 61 %.

Hubo cierta fluctuación en la alimentación de agua durante la prueba de funcionamiento. Con el tiempo, el suministro de agua de la bomba disminuyó ligeramente, lo que se compensó aumentando el ajuste de la bomba. En promedio, la alimentación de agua fue de 3,1 a 3,8 g/h, excepto durante un punto de prueba de la alimentación de 100 ppm de H<sub>2</sub>S que fue de sólo 2,5 g/h (Figura 1, 4ª columna). La conversión en equilibrio de CO cambia a medida que cambia la alimentación de agua. Las simulaciones de Aspen mostraron que una disminución de la relación de alimentación de agua a monóxido de carbono de 3 a 2 (corresponde a una disminución de la alimentación de agua de 3,5 g/h a 2,5 g/h) podría resultar en una disminución de la conversión de aproximadamente 6 unidades porcentuales. Si la disminución de la alimentación de agua es menor, el efecto sobre la conversión también es menor. Basándose en esto, se podría estimar que el margen de error de conversión en este estudio es de aproximadamente  $\pm$  2-3 unidades porcentuales. En consecuencia, los resultados indican que a un nivel de 100 ppm de H<sub>2</sub>S, el efecto sobre la conversión de CO es insignificante. El efecto de 500 ppm de H<sub>2</sub>S fue cinco veces mayor en comparación con 100 ppm y está por encima del margen de error. 85 ppm de COS no tuvieron un efecto claro sobre la conversión de CO y 800 ppm de NH<sub>3</sub> incluso parecía aumentar ligeramente la conversión. El efecto negativo de 500 ppm de H<sub>2</sub>S, así como el efecto positivo de 800 ppm de NH<sub>3</sub>, se mantuvieron durante varios días, incluso después de que la alimentación se llevara de nuevo a la normal.

Cuando los componentes de azufre y/o amoníaco estaban presentes en la alimentación, se analizaron algunas muestras de agua de la trampa fría a 5 °C fría para las concentraciones de H<sub>2</sub>S y NH<sub>3</sub>. En todas las muestras, el contenido de H<sub>2</sub>S era  $\leq$ 1 ppm. Con 800 ppm de NH<sub>3</sub> en la alimentación, el contenido de NH<sub>3</sub> en el agua era de alrededor de 400-700 ppm (hubo fluctuaciones en la alimentación de amoníaco, ver 3.3). Con 100 ppm de H<sub>2</sub>S + 800 ppm de NH<sub>3</sub> en la alimentación, el pH del agua de la trampa fría fue de 6,7. Con solamente 100 ppm de H<sub>2</sub>S en la alimentación, el pH fue de 5,0. El pH del agua pura sometida a intercambio iónico fue de 5,6.

Por lo tanto, contrariamente al efecto sugerido en la bibliografía, prácticamente no se observó una disminución inmediata en la conversión de CO con un contenido de azufre en 100 ppm y muy modesta con 500 ppm. Si se usa una alimentación de gas sin azufre como referencia, incluso con dicho mayor contenido de azufre, se puede mantener más del 85 % de la conversión obtenible con la referencia. Con 100 ppm, la conversión respectiva es superior al 95 % de la referencia. Se puede concluir que un catalizador de FeCr es adecuado para la reacción de CGA en las condiciones del presente método.

En la práctica, esto también significa que la fluctuación a corto plazo en el contenido de azufre en la alimentación tiene un efecto inmediato insignificante en la conversión. Esto es especialmente beneficioso en comparación con los catalizadores que requieren pre-sulfuración antes de la reacción de CGA. Cuando se utiliza biomasa como materia prima, el contenido de azufre en el gas de síntesis producido puede variar según el origen y la biología como se explica en la página 4 de esta descripción. Sorprendentemente, la presencia de amonio en NH<sub>3</sub>, el gas de alimentación como impureza, parece aumentar la conversión.

*Ejemplo 2. Conversión de CO; efecto de la temperatura y la presión sobre la conversión.*

#### Materiales y métodos

El efecto de la temperatura y la presión sobre la conversión de CO se estudió en equipos de laboratorio. En experimentos, se envasaron 50 ml del catalizador en un reactor de gas tubular, en el que no se usaron materiales de relleno adicionales en el empaquetado. Se situó un termopar en el medio del lecho catalítico. El reactor se colocó dentro de un horno. La línea para agua evaporada y la línea procedente de la línea de derivación del reactor hasta el

analizador FTIR y el condensador se calentaron.

En el proceso de CGA, el reactor se purgó primero con un flujo de 1 dm<sup>3</sup>/min de N<sub>2</sub> (AGA, 99,999 %) durante 10 minutos. El reactor se dejó en atmósfera de nitrógeno. El reactor se calentó a 300 o 400 °C con un intervalo de calentamiento de 20 °C/min. Los caudales de los reactivos CO (Linde, 99,97 %), CO<sub>2</sub> (AGA, 99,99 %), H<sub>2</sub> (AGA, 99,999 %) y CH<sub>4</sub> (Linde, 99,95 %) se ajustaron a 0,24, 0,47, 0,46 y 0,03, respectivamente. El H<sub>2</sub>S se introdujo usando N<sub>2</sub> como vehículo, H<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub> (AGA, 0,5 % en volumen). El agua de intercambio iónico se introdujo al evaporador a 400 °C. La caudal del vapor de agua generado fue de 0,7 dm<sup>3</sup>/min. El flujo total de gas se mantuvo constante a 2 dm<sup>3</sup>/min (NTP).

La composición de la mezcla de gases de alimentación se analizó primero por el FTIR y el analizador de gases. A continuación, la mezcla de gases se introdujo al reactor. Los cambios en la actividad del catalizador fueron monitorizados por el analizador de gases y el FTIR. Una vez que la reacción alcanzó el estado estacionario, se midió el caudal total del gas seco mediante un medidor de gas. Si se prueban condiciones de reacción adicionales, la temperatura y la presión generalmente variaban con un flujo de gas de alimentación constante en el reactor. También fue posible introducir la mezcla de gases a la línea de derivación del reactor durante el tiempo en que se modificaron las condiciones. Los resultados se compilaron en la Tabla 4.

*Tabla 4. Efecto de la temperatura y la presión sobre la conversión de CO*

Temperatura [°C]	300	400	400	400	400
Presión [bar]	1	1	5	1	5
H <sub>2</sub> S [ppm]	100	100	100	370	370
Conversión de CO [% del máximo teórico]	7	65	75	60	70

A partir de estos resultados, se puede concluir que la temperatura óptima para la reacción de CGA con gas originado a partir de la gasificación de biomasa es de aproximadamente 400 °C. Además, estos resultados muestran que el aumento de presión elimina el efecto adverso causado por los derivados de azufre, especialmente el H<sub>2</sub>S.

*Ejemplo 3. Un catalizador de FeCr: Efecto a largo plazo de las impurezas sobre el propio catalizador*

#### Materiales y métodos

El catalizador agotado se analizó para determinar las impurezas de carbono y azufre usando SEM-EDS (microscopía electrónica de barrido con mapeo elemental semicuantitativo) y TPO (oxidación programada por temperatura). También se registraron observaciones a ojo y con fotografías.

Los catalizadores de CAT, como el FeCr, suelen tener una vida útil bastante larga. Por lo general, la pérdida de actividad es causada por la lenta sinterización térmica. La sinterización significa que los cristales de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> se aglomeran juntos y esto provoca una disminución del área específica, lo que provoca además una pérdida de actividad catalítica. El óxido de cromo en el catalizador actúa como estabilizador y ralentiza la sinterización.

#### Reducción del catalizador

En algunas condiciones reductoras, el catalizador de FeCr puede sufrir una sobre-reducción que causa la reducción de óxidos de hierro a hierro metálico. En forma metálica, el hierro ya no es catalíticamente activo en la reacción de conversión de gas y agua; por el contrario, cataliza reacciones secundarias como Fischer-Tropsch y la formación de metano (Ratnasamy y Wagner, p. 338, segundo párrafo). Por esta razón, se debe evitar la reducción excesiva de FeCr. Los catalizadores nuevos y usados se evaluaron a simple vista.

### **Resultados**

#### Análisis de catalizadores agotados

Los análisis elementales de las muestras de catalizador agotadas se muestran en la Tabla 5.

*Tabla 5. Análisis elementales cuantitativos y semicuantitativos sobre catalizadores agotados*

Elemento (% en peso)	Catalizador agotado del reactor 2	Catalizador agotado de referencia en condiciones libres de azufre
C	3,5	4,5
S	0,001	0

El contenido de azufre del catalizador agotado del Reactor 2 fue muy bajo. En consecuencia, a pesar de la larga duración de la prueba (6 meses), el catalizador no se sulfuró significativamente en estas condiciones; en otras palabras, el azufre no se acumuló significativamente en el catalizador. Esto era contrario a la bibliografía, donde se afirmaba que el catalizador de FeCr se sulfura durante el uso (en condiciones que contienen azufre) y, en el estado

sulfurado, su actividad es mucho menor que en el estado de óxido (Ratnasamy y Wagner, p. 362, último párrafo). En otros experimentos (resultados no mostrados) se pudo observar que el catalizador había absorbido algo de azufre, lo que sin embargo no comprometió la conversión de CO.

5 Las muestras de catalizador agotado también se examinaron para detectar fases metálicas. No se detectó hierro metálico en el catalizador agotado. Por lo tanto, no se produjo una reducción excesiva en las condiciones de los presentes experimentos, a pesar de que la prueba de funcionamiento duró 6 meses y las concentraciones de impurezas fueron significativas. Se puede concluir que el hallazgo de la actividad de mantenimiento y resistencia a la desactivación del catalizador ahora se ha puesto en evidencia para experimentos a largo plazo.

10 Como conclusión sobre los análisis del catalizador, los presentes inventores demostraron que el catalizador de FeCr mostró una sorprendente tolerancia a largo plazo para el gas de alimentación que contiene azufre, así como también contenidos variables de azufre en el gas de alimentación. Por lo tanto, contrariamente al efecto sugerido en la bibliografía, el azufre no se acumuló en el catalizador.

15 *Ejemplo 4. Gas de síntesis procedente de biomasa gasificada*

#### Materiales y métodos

20 A continuación, el método se probó como un experimento ampliado utilizando gas de síntesis real. El gas de alimentación para la reacción de CGA fue gas de síntesis procedente de la gasificación de residuos forestales. Dicha alimentación comprende inherentemente algo de azufre. El contenido de azufre en este experimento se midió en 90 mol-ppm (gas seco).

25 Se midieron las composiciones de la alimentación y del gas producto utilizando analizadores de proceso en línea, de los cuales el CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> con el detector de IR y el H<sub>2</sub> con el detector TCD.

30 El reactor utilizado para CGA era un reactor de lecho fijo que funciona adiabáticamente, en el que 97 dm<sup>3</sup> de catalizador de FeCr se empaquetaron como partículas de 6 x 6 mm. La presión aplicada fue de 510 kPa (g). La temperatura en el medio del lecho del catalizador se midió como 385 °C.

Sólo una parte del gas obtenido a partir de la gasificación fue dirigida al reactor de CGA y otra parte de la alimentación se ajustó para circunvalar el reactor de CGA con el fin de controlar la relación de H<sub>2</sub>/CO del gas producto.

35 Resultados

40 Las composiciones de gas se midieron tanto a partir de la alimentación como a partir del gas producto después de la reacción de CGA. En las mediciones de flujo, hubo algunos problemas reflejados como errores en los valores dados. Estos valores se compilan en la Tabla 6.

*Tabla 6. Composición de la alimentación y del gas producto (% en moles de gas seco)*

<b>Componente</b>	<b>Alimentación</b>	<b>Producto</b>
<b>CO</b>	20,1	6,1
<b>CO<sub>2</sub></b>	33,0	40,8
<b>H<sub>2</sub></b>	31,0	39,0
<b>CH<sub>4</sub></b>	3,3	2,9
<b>Relación de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub></b>	1,6	6,4

45 El contenido de agua del gas de alimentación fue del 39 % en moles.

La relación exacta de la parte sometida a reacción de CGA y la parte derivada no se determinó de manera fiable. Como la composición del gas producto corresponde significativamente a la composición de equilibrio teórico en estas condiciones, hay una razón para creer que también tuvo lugar alguna reacción de conversión en la parte de derivación, que se sometió a una reacción de hidrólisis.

50

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para ajustar la relación de hidrógeno a monóxido de carbono en gas de síntesis, que comprende las etapas de
- 5
- proporcionar un gas de síntesis a partir de materia prima de biomasa, comprendiendo dicho gas de síntesis monóxido de carbono, hidrógeno, el 10-40 % en volumen de dióxido de carbono, y al menos un derivado de azufre como impureza, en donde el contenido de azufre en dicho gas de síntesis es de 30 ppm a 500 ppm;
  - convertir una parte de dicho monóxido de carbono en presencia de vapor en dióxido de carbono e hidrógeno con una reacción de conversión de gas y agua empleando un catalizador de FeCr a una temperatura entre 380 °C y 430 °C,
  - convertir el gas de síntesis en un producto seleccionado entre alcoholes, carbonatos de alquilo e hidrocarburos que tienen un número de carbonos de C4 a C90 en una etapa de síntesis.
- 10
- 15 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho gas de síntesis comprende además NH<sub>3</sub>.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha reacción de conversión de gas y agua se lleva a cabo a una presión entre 1-10 bares, preferiblemente a 3-6 bares.
- 20 4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho catalizador de FeCr es nuevo, catalizador nuevo que no ha sido sulfurado antes de la introducción en el reactor de CGA.
5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación de hidrógeno a monóxido de carbono se ajusta a un valor de al menos 1,5, preferiblemente de al menos 1,7 antes de la etapa de síntesis.
- 25 6. El método de acuerdo con la reivindicación 1 para producir hidrocarburos a partir de una materia prima de biomasa, que comprende las etapas adicionales de
- 30
- después de convertir la parte de dicho monóxido de carbono en dióxido de carbono e hidrógeno con la reacción de conversión de gas y agua empleando el catalizador de FeCr, convertir en un reactor de Fisher-Tropsch al menos una parte del monóxido de carbono e hidrógeno contenido en el gas en una composición de hidrocarburos que comprende hidrocarburos C<sub>4</sub>-C<sub>90</sub>; y
  - recuperar los hidrocarburos C<sub>4</sub>-C<sub>90</sub>.
- 35 7. El método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la relación de hidrógeno a monóxido de carbono se ajusta antes de la conversión de Fisher-Tropsch a un valor de al menos 1,7, preferiblemente a 2.
8. El método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que dicho proceso comprende además una etapa de reformar el gas de síntesis aguas abajo de la gasificación de la materia prima de biomasa y aguas arriba de dicha reacción de conversión de gas y agua.
- 40 9. El método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que dicho proceso comprende además al menos una etapa de lavado.
- 45 10. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los hidrocarburos recuperados se tratan adicionalmente para producir un combustible o un lubricante para motores de combustión.
- 50 11. El método de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende producir hidrocarburos adecuados para aplicaciones de combustible que tienen puntos de corte de destilación en el intervalo de aproximadamente 40 a 350 °C, en particular de 180 a 300 °C.
- 55 12. El método de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende producir hidrocarburos adecuados para aplicaciones de lubricantes, teniendo dichos hidrocarburos un número de carbonos en el intervalo de 30 a 40.

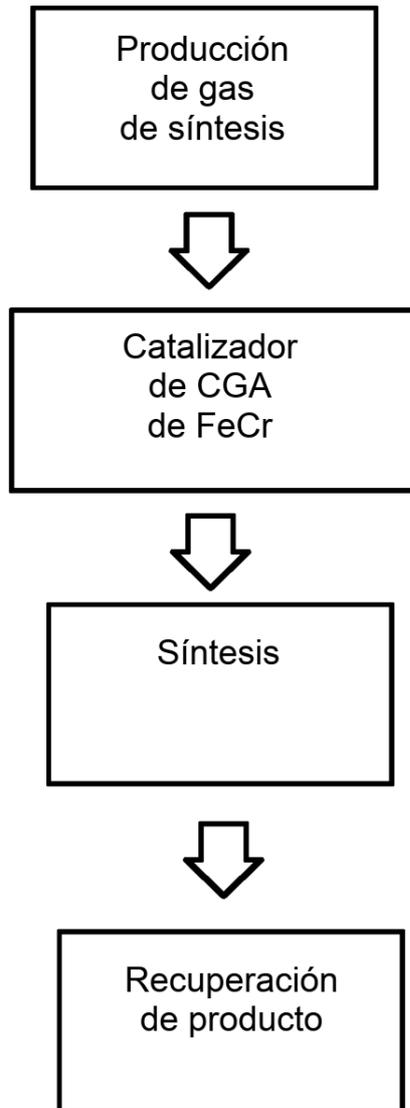


Fig. 1