

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 752 224**

51 Int. Cl.:

**C10L 3/08** (2006.01)  
**C10K 3/02** (2006.01)  
**B01J 23/04** (2006.01)  
**B01J 29/08** (2006.01)  
**C10J 3/46** (2006.01)  
**B01J 37/02** (2006.01)  
**B01J 27/232** (2006.01)  
**B01J 27/25** (2006.01)  
**B01J 29/40** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.12.2013 PCT/IN2013/000778**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **14.08.2014 WO14122668**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2013 E 13874434 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2019 EP 2954033**

54 Título: **Proceso para la gasificación catalítica de una materia prima carbonosa**

30 Prioridad:

**05.02.2013 IN 334MU2013**

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

**03.04.2020**

73 Titular/es:

**RELIANCE INDUSTRIES LIMITED (100.0%)  
3rd Floor, Maker Chamber-IV, 222 Nariman Point  
Mumbai 400 021 Maharashtra, IN**

72 Inventor/es:

**DAGGUPATI, SATEESH;  
MANDAL, SUKUMAR;  
DAS ASIT, KUMAR y  
SAPRE, AJIT VISHWANATH**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 752 224 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

Proceso para la gasificación catalítica de una materia prima carbonosa

**Campo de la descripción**

5 La presente descripción se refiere a un proceso de gasificación catalítica en lecho fluidizado circulante para materia prima carbonosa para producir gas de síntesis.

**Antecedentes**

10 Desde 1970, el uso global de energía ha aumentado hasta en un 70 % y las emisiones de gases de efecto invernadero han aumentado hasta en un 75 %. Por lo tanto, es necesario reducir las emisiones de CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, material en forma de partículas e hidrocarburos, típicamente generadas a partir de procesos basados en carbón y coque de petróleo, que conducen a la contaminación del aire, el agua y el suelo y causan cambios climáticos drásticos.

15 La gasificación es un proceso que comprende hacer reaccionar un material carbonoso a alta temperatura con una cantidad controlada de vapor y oxígeno/aire, para producir una mezcla de gases, llamado *syngas* o gas de síntesis, que contiene predominantemente monóxido de carbono, hidrógeno y dióxido de carbono, que se usa como combustible. El gas de síntesis puede usarse para la producción de calor y para la generación de energía mecánica y eléctrica. El gas de síntesis también se puede utilizar para el procesamiento posterior de combustibles líquidos o productos químicos. El proceso de gasificación a alta temperatura proporciona una producción de gas más eficiente y limpia que hace que el proceso sea ambientalmente aceptable en comparación con los procesos de combustión convencionales.

20 Aunque el proceso de gasificación es una tecnología antigua conocida, su uso comercial no ha sido ampliamente explotado en todo el mundo debido a los altos costes involucrados debido a las condiciones extremas de operación y la alta demanda de calor endotérmico. En el pasado reciente, sin embargo, el proceso de gasificación ha recibido una buena atención de investigación debido al escenario actual del mercado de crudo.

25 Con la creciente demanda de petróleo y el desarrollo de tecnología de procesamiento de residuos profundos a través de la coquización, la producción de coque de petróleo como subproducto de la refinería de petróleo ha aumentado significativamente. Es una tarea desafiante utilizar coque de petróleo en una forma razonable, eficiente y limpia, puesto que el coque es un producto de refinería de bajo valor, sin embargo, debido a su alto poder calorífico y contenido de carbono en comparación con el carbón, el coque de petróleo puede ser una materia prima preferida para el proceso de gasificación para producir gas de síntesis.

30 Sin embargo, la actividad de gasificación del coque de petróleo (materia prima de alto contenido de carbono) es mucho menor que la del lignito/carbón sub-bituminoso (materia prima carbonosa de alta reactividad), lo que restringe en gran medida su uso como materia prima para la producción de gas de síntesis. La gasificación del coque de petróleo es complicada debido a su menor cinética de gasificación, que exige temperaturas más altas que el carbón de alta reactividad. Además, los altos contenidos en azufre y metal del coque de petróleo, son barreras para sus aplicaciones especiales, p. ej., ánodo y aguja de coque. El coque de petróleo (*petcoque*) es sólido y su transporte desde la refinería es costoso. Por lo tanto, es deseable convertir el coque de petróleo de bajo valor en una fuente de energía más utilizable, como el gas natural de síntesis (SNG), gas de síntesis u otros gases de alto poder calorífico, que son transportables libremente a través de las infraestructuras existentes, tales como tuberías.

40 Para obtener gas de síntesis, la mayoría de los gasificadores comerciales (tales como los gasificadores de flujo arrastrado) utilizan oxígeno puro. Esto exige capital adicional y gastos operativos para las unidades de separación de aire. El proceso frecuentemente encuentra problemas operativos con el refractario del reactor/metalurgia y cuestiones de manejo de escoria, etc., debido a las severas condiciones de operación (T ~ 1400 °C, P > 30 bares). Se han desarrollado otros gasificadores comerciales basados en la tecnología de lecho fluidizado en la que la conversión de carbono es relativamente baja en comparación con los gasificadores de flujo arrastrado debido a su baja temperatura de funcionamiento (es decir, el gasificador fluidizado opera en el intervalo de temperatura entre las temperaturas de ablandamiento de cenizas y el punto de fusión). Si la temperatura de gasificación en los gasificadores de lecho fluidizado es cercana a 1000 °C, el contenido de cenizas de la materia prima de carbono comienza a suavizarse y las partículas individuales comienzan a aglomerarse. Las partículas adhesivas más grandes caen al fondo del lecho, lo que reduce la permeabilidad al gas y tiende a bloquear el reactor y las líneas de alimentación del reactor y su eliminación plantea un problema considerable. Generalmente, ambas reacciones de combustión y gasificación ocurren en el mismo recipiente en donde parte del carbón/coque se quema en el fondo para suministrar calor endotérmico para la gasificación que ocurre en la parte superior del gasificador. Se experimentan varias cuestiones operativas en un gasificador de un solo lecho fluidizado, tal como la generación de puntos calientes, aglomeración, etc. Si se usa aire como agente de combustión en el gasificador de lecho fluidizado, el valor calorífico del gas de síntesis así producido será bajo, puesto que el N<sub>2</sub> diluirá el gas de síntesis.

55 Los problemas antes mencionados pueden eliminarse llevando a cabo la combustión y las reacciones de gasificación en diferentes recipientes de lecho fluidizado. El proceso de doble lecho fluidizado es capaz de producir gas de síntesis con aire en lugar de oxígeno puro. En el proceso de doble lecho fluidizado, dos lechos fluidizados (en concreto, cámara

de combustión y gasificador) están operativamente conectados entre sí. La gasificación de la materia prima de carbono se produce en el gasificador y el calor endotérmico requerido para esta reacción es suministrado por la combustión separada de carbono sin reaccionar de la cámara de gasificación junto con algo de carbono en la cámara de combustión. La energía liberada durante el proceso de combustión se transporta al gasificador junto con un catalizador circulante. El éxito de este esquema de proceso depende de la aceleración de la cinética de gasificación del material de alimentación en presencia del catalizador, y de las condiciones de operación, de tal manera que la diferencia de temperatura entre las dos zonas permita un transporte de calor eficiente por circulación del catalizador. La gasificación catalítica donde el catalizador está impregnado en la materia prima tiene la ventaja cinética de la operación a baja temperatura, evitando la formación de materiales corrosivos y otras restricciones operativas. Un inconveniente importante del proceso de gasificación catalítica es la regeneración del catalizador, que aún no está completamente resuelto. Generalmente, el catalizador alcalino se recupera de los sólidos gastados mediante la lixiviación del agua, donde solo se puede recuperar una porción del álcali y se requiere un exceso de álcali de reposición, lo que conduce a un aumento en los costes operativos.

En la técnica conocida no existe un proceso catalítico eficiente de gasificación de lecho fluidizado doble que pueda operar a un intervalo de temperatura donde se evitan las cuestiones operativas tales como una baja conversión de carbono, aglomeraciones, pérdida sustancial de catalizador del lecho y regeneración de catalizador, y similares. En vista de lo anterior, hay margen para mejorar los procesos de gasificación catalítica existentes mediante la combustión y gasificación en presencia de un catalizador altamente eficiente a temperaturas sustancialmente más bajas en recipientes de lecho fluidizado circulante separados.

Se han realizado distintos esfuerzos en el pasado para mejorar el proceso de gasificación, algunas de las tecnologías y métodos conocidos se enumeran a continuación:  
Patentes de EE. UU. 4157245 y 4391612, Solicitud de EE.UU. 2010/0181539, y publicaciones de Sudiro et. al., y Christoph et. al., todas las cuales describen procesos de gasificación de lecho doble.

El documento US4157245 describe un concepto de lecho fluidizado doble no catalítico para el flujo en contracorriente de dos sólidos, es decir, un sólido carbonoso y un portador de calor (es decir, arena) que circula entre los lechos. La combustión y gasificación se realiza en diferentes recipientes con flujo de sólidos en contracorriente. La diferencia de temperatura entre la cámara de combustión y el gasificador decide la velocidad de circulación del portador de calor. Para mantener la baja razón en peso de portador de calor a coque (< 15) en el sistema de lecho fluidizado doble no catalítico, es necesario mantener la temperatura de funcionamiento de la cámara de combustión cerca de la temperatura del punto de fusión de las cenizas, que puede causar problemas graves en el lecho fluidizado, tales como coquización, aglomeración, reducción de la permeabilidad al gas, bloqueo de los componentes internos del reactor, etc. Por otro lado, a temperaturas de gasificación más bajas, la reactividad de las materias primas con alto contenido de carbono tales como coque de petróleo, material bituminoso y antracita, etc. es mucho menor y es necesaria la presencia de sitios catalíticos activos para obtener una gasificación sustancial a bajas temperaturas. Por lo tanto, el esquema de proceso de lecho fluidizado doble no catalítico no es adecuado para materias primas carbonosas con un alto contenido de carbono o un mayor contenido de cenizas.

El documento US4391612 describe un concepto de lecho doble para la gasificación catalítica de sólidos carbonosos, en el que se utilizan un reactor de lecho fluidizado y un elevador de flujo arrastrado para la gasificación y la combustión, respectivamente. Se proponen temperaturas de operación extremas para las zonas de combustión y gasificación, es decir, 1250 °C (de 900 a 1300 °C) y 850 °C (de 700 a 1050 °C), respectivamente, lo que podría conducir a graves problemas de funcionamiento, tales como aglomeración y apelmazamiento de los sólidos carbonosos. La descripción no analiza las cuestiones operativas que surgen de la gasificación en lecho fluidizado a alta temperatura. El catalizador (es decir, la cal) está impregnado en carbón, por tanto, la recuperación y reutilización del catalizador es un problema importante. Hay involucrados gastos adicionales en la recuperación y el procesamiento del catalizador. Adicionalmente, el uso de catalizador de cal no da un aumento significativo en la cinética de gasificación.

El documento US2010/0181539 describe un sistema para gasificación de lecho fluidizado doble. Consiste en un circuito primario de lecho fluidizado doble que produce gas de síntesis de baja calidad que contiene niveles excesivos de metano, hidrocarburos superiores y alquitrán. El gas se acondiciona en un gasificador de circuito de lecho fluidizado doble secundario para producir gas de síntesis de mayor calidad. El material de transferencia de calor catalítico, es decir, níquel soportado por  $\alpha$ -alúmina (adecuado para reformar hidrocarburos y  $\text{CO}_2$  y actividad de desplazamiento de CO), se hace circular entre la cámara de combustión y el gasificador en los circuitos de lecho fluidizado doble primario y secundario. En el circuito de lecho fluidizado doble secundario, la temperatura de la cámara de combustión está en el intervalo de 899 °C a 927 °C y la temperatura de acondicionamiento en el intervalo de 829 °C a 857 °C, mientras que en el circuito de lecho fluidizado doble primario, el gasificador puede funcionar en el intervalo de temperatura de 593 °C a 704 °C. La diferencia de temperatura en los circuitos de lecho fluidizado doble primario y secundario está en el intervalo de 16 °C a 149 °C. Si la diferencia de temperatura entre los dos recipientes es inferior a 70 °C, se requiere una tasa de circulación de portador de calor muy alta (> 100 veces), lo cual no es factible. Ante todo, este esquema está concebido para alimentación de biomasa y materias primas tales como carbón o coque de petróleo, y se opera preferiblemente en cámaras de combustión de lecho fluidizado a una temperatura inferior a 850 °C para evitar los problemas de apelmazamiento y aglomeración. Aunque se da a conocer el uso de soportes resistentes al desgaste tales como  $\alpha$ -alúmina, el catalizador propuesto, es decir, Ni, no es adecuado para la gasificación sustancial de las materias primas tales como el coque de petróleo o el carbón. También, la  $\alpha$ -alúmina tiene un área superficial muy baja,

volumen de poros y accesibilidad que no proporciona una superficie catalítica adecuada. Asimismo, múltiples circuitos de lecho fluidizado doble hacen que la configuración sea extremadamente compleja. Parece que la descripción mencionada anteriormente es más apropiada para ajustar y lograr la razón molar de gas de síntesis para adaptarse a la materia prima para el proceso de síntesis de Fischer-Tropsch.

5 *Sudiro et. al.* [Energy & Fuels, (2008), 22 (6)] han desarrollado el modelo Aspen-Plus para la gasificación no catalítica de carbón en un reactor de lecho fluidizado doble, en el que la combustión se lleva a cabo a 980 °C en un reactor y la gasificación se realiza a temperaturas tan bajas como 700 °C en el otro reactor. El requisito de calor en la cámara de gasificación se satisface con el calor transportado a través de vectores térmicos desde la cámara de combustión. Aunque, los resultados del modelo son alentadores, las condiciones de funcionamiento propuestas pueden no ser  
10 adecuadas para otras materias primas carbonosas tales como coque de petróleo, antracita, material bituminoso, etc., ya que la reactividad de gasificación es insignificante a esta temperatura de gasificación, es decir, 700 °C. Es necesaria una acción catalítica para iniciar la gasificación de estas materias primas a esta baja temperatura. El modelo Aspen-Plus ha sido modificado adicionalmente por *Sudiro et. al.* (Energy & Fuels (2010), 24), teniendo en cuenta la cinética y las transferencias de masa tanto para la fase gaseosa como para las partículas de carbón. Aunque se propone una  
15 nueva temperatura de gasificación de 860 °C, la temperatura de funcionamiento de la zona de combustión, es decir, 990 °C, conduce a graves problemas operativos tales como apelmazamiento, aglomeración, etc., en la cámara de combustión. Además, se propone mantener una alta tasa de circulación del portador de calor (> 50), lo que conduce a una disminución en el rendimiento. Para aumentar el rendimiento y minimizar la tasa de circulación de sólidos inertes, Se requieren valores más altos de AT que pueden ser posibles solo llevando a cabo la gasificación a temperaturas  
20 más bajas, ya que existe un límite superior en la temperatura de la cámara de combustión para evitar la aglomeración.

*Christoph et. al.* (19ª Conferencia y Exposición Europea de Biomasa (2011), Berlín, Alemania) describe un gasificador de biomasa basado en el concepto de gasificadores de lecho fluidizado doble no catalíticos. Para mejorar la flexibilidad del combustible y la eficiencia general del proceso, se propone reemplazar el diseño del gasificador de lecho burbujeante convencional con un régimen de lecho fluidizado turbulento que tenga un de flujo sólido a contracorriente.  
25 Por tanto, el contacto gas-sólido se puede aumentar significativamente, lo que ayuda a lograr mayores tasas de gasificación y mayores eficiencias. Adicionalmente, la temperatura del gasificador se reduce a 650 °C mediante la implementación del proceso de reformado mejorado por adsorción que utiliza la captura de dióxido de carbono in situ por el material del lecho, es decir, CaO. Esto proporciona suficiente temperatura delta entre la cámara de combustión y el gasificador y exige una baja tasa de circulación del material del lecho. Sin embargo, las condiciones de proceso  
30 propuestas y el material del lecho solo son adecuados para la biomasa. A esta temperatura (< 650 °C), la reactividad a la gasificación de las materias primas tales como coque de petróleo y carbones de alta calidad tales como antracita y material bituminoso, es insignificante.

La Patente de la UE 0024792, la Patente de Estados Unidos 4475925, las solicitudes de EE. UU. 2007/0083072 y 2009/0165380 y la publicación de Kikuchi et. al., describen el uso de un catalizador para mejorar la gasificación de  
35 materia prima carbonosa.

El documento EU0024792 describe un proceso en el que el metano, el gas de síntesis pobre en alquitrán e hidrocarburos superiores se produce a partir de materias primas tales como carbón/coque en un único gasificador de lecho fluidizado. En esta descripción, el carbón impregnado, en el cual de 5 a 50 % de la alimentación es un catalizador de  $K_2CO_3$  o  $Na_2CO_3$ , se gasifica en presencia de vapor y  $O_2$  a una temperatura entre 650 y 790 °C y una presión entre  
40 3 y 14 kg/cm<sup>2</sup>. El principal inconveniente de este proceso es que no se aborda la cuestión crítica de la gasificación catalítica, es decir, la recuperación y la regeneración del catalizador. El proceso propuesto no es económico ya que el catalizador está impregnado en el carbón, lo que requiere un proceso costoso para la recuperación y reutilización.

El documento US4475925 describe un catalizador y un portador de calor para la gasificación de sólidos carbonosos en un gasificador de lecho doble. Una mezcla de coque de petróleo y  $KNO_3$  (ya sea por mezclado físico o impregnación) y la bauxita sinterizada son adecuadas para la gasificación sin aglomeración hasta 950 °C. Esta descripción ha prestado más atención al límite superior de la temperatura de reacción para una mezcla dada de catalizador-portador de calor. A medida que el catalizador se mezcla con el coque, aunque no puede formar ninguna aglomeración con el portador de calor, la pérdida de catalizador y la regeneración son obstáculos importantes que no se han abordado en esta descripción.  
45

El documento US2007/0083072 describe el uso de un catalizador alcalino (~ 5 veces mayor que el contenido de cenizas del coque) para la gasificación por vapor de coque de petróleo impregnado a una temperatura entre 650-760 °C y una presión de aproximadamente 34 bares. Las condiciones favorecen la producción de SNG directamente. La descripción demuestra un método para gestionar el calor endotérmico de gasificación de vapor con el calor exotérmico de metanización. Como el catalizador está impregnado en la materia prima de carbono, no es posible la  
50 regeneración de todo el catalizador. Por lo tanto, esto requiere una recuperación costosa del catalizador para su reutilización.

El documento US2009/0165380 describe un proceso para la gasificación catalítica de coque de petróleo a 700 °C y 34 atm de presión en un gasificador de lecho fluidizado, que usa un catalizador (mezcla de KOH y  $K_2CO_3$ ) cargado en el coque para mejorar la gasificación. Esta descripción sugiere una composición de catalizador y condiciones de funcionamiento para la producción de metano directamente a partir de la materia prima de carbono. A medida que el  
60

catalizador se impregna en el coque, este escapa del lecho junto con el gas producto. La descripción no describe la recuperación y regeneración del catalizador.

5 *Kikuchi et. al.* (ACS Fuel Volumes, (1984), 29 (2), 179-185) describe el uso de  $K_2CO_3$  impregnado en alúmina (que tiene la estructura de  $\alpha-Al_2O_3$ ) para la gasificación de carbón activo en un gasificador de lecho fluidizado único. Se describe la cinética del carbón activado en presencia del catalizador y el efecto de las cargas de catalizador sobre la velocidad de gasificación. Los resultados presentados están a la temperatura de 850 °C con una composición catalítica de 17 % en peso de  $K_2CO_3$  en  $\alpha-Al_2O_3$ . Se sabe que el área superficial y el volumen de poros de  $\alpha-Al_2O_3$  es menor y no se puede obtener suficiente dispersión del catalizador con  $\alpha-Al_2O_3$ . En la descripción se concluye que la conversión de carbono es independiente del catalizador a la razón en peso de coque. Por lo tanto, parece que los rendimientos de gasificación se deben principalmente a la mayor temperatura de gasificación (850 °C). Se sabe que la cinética a alta temperatura es diferente a la de baja temperatura. La acción catalítica sobre el rendimiento de gasificación es significativa a temperaturas más bajas que a temperaturas más altas. Por tanto, el catalizador utilizado en el estudio anterior puede no ser adecuado para lograr una gasificación catalítica sustancial a temperaturas más bajas (es decir, < 750 °C). Por lo tanto, es altamente deseable reducir la temperatura de reacción a 750 °C con la ayuda de una composición de catalizador adecuada con el soporte y la carga adecuados, de modo que la viabilidad del proceso aumenta enormemente.

La patente de EE. UU. 2012/0046510 describe un proceso para la hidrometanización de una materia prima carbonosa en la que el vapor sobrecalentado, el catalizador de hidrometanización, la corriente de gas rica en oxígeno y el material carbonoso se alimentan a un único recipiente de lecho fluidizado que funciona a alta presión (es decir, 30-60 bar), junto con la corriente de gas de síntesis reciclado. Para satisfacer la demanda de calor endotérmico, se propone combinar la reacción de metanización con la gasificación de vapor y se espera que la reacción global sea equilibrada térmicamente. Sin embargo, debido a las pérdidas de calor del proceso y otros requisitos de energía (tal como la evaporación de la humedad en el material de alimentación), se propone inyectar una pequeña cantidad de gas rico en oxígeno en el reactor para mantener el equilibrio térmico. Aunque da a conocer formas eficientes de lograr el equilibrio térmico, como el catalizador (preferiblemente álcali) está impregnado en la materia prima carbonosa, la recuperación y regeneración del catalizador requieren configuraciones de proceso complejas adicionales que son procesos intensivos en cuanto a capital.

El documento WO2013/016706 describe un sistema configurado para la producción de gas producto seleccionado del grupo que consiste en *syngas*, Productos de síntesis Fischer-Tropsch, energía y productos químicos. El sistema comprende un aparato de gasificación de lecho fluidizado doble y al menos un aparato seleccionado del aparato de producción de energía para producir energía a partir del gas del producto de gasificación, reactores de oxidación parcial configurados para la oxidación del gas producto, aparatos de eliminación de alquitrán configurados para reducir la cantidad de alquitrán en el gas producto, aparatos de síntesis Fischer-Tropsch configurados para producir productos de síntesis Fischer-Tropsch a partir de una porción del gas producto y unidades de gasificación de lecho fluidizado doble configuradas para alterar la composición del gas producto. También se describen métodos para hacer funcionar el sistema.

En vista de lo anterior, aunque se informa del uso de gasificadores de lecho doble en la bibliografía, la mayoría de ellos son para gasificación no catalítica de carbón. La temperatura informada entre los dos recipientes, como se ha mencionado para la gasificación del carbón, es posible que no funcione con materias primas de carbono menos reactivas (es decir, la conversión es muy inferior a temperaturas por debajo de 800 °C). En pocas ocasiones en la técnica anterior, se informa de la gasificación catalítica de carbón/coque usando gasificadores de lecho doble. En estos casos, el catalizador se impregna en el carbón/coque o se mezcla físicamente con el sólido carbonoso para la gasificación con vapor en gasificadores fluidizados de doble lecho. El catalizador escapa del reactor de lecho fluidizado junto con las cenizas volantes, a medida que reacciona el carbón. Las cenizas volantes, por lo tanto, contienen cantidades significativas de carbono y catalizador no convertidos. Así pues, el coque impregnado de catalizador requiere etapas elaboradas de recuperación y reutilización del catalizador. La recuperación y regeneración del catalizador es siempre un problema importante y, a menudo, requiere procesos adicionales que conducen a gastos adicionales.

También se informa en la bibliografía del catalizador soportado como una partícula sólida separada en el gasificador de lecho fluidizado, sin embargo, no se proporciona un catalizador adecuado o un soporte adecuado para obtener una gasificación significativa a temperaturas más bajas. Por lo tanto, se requiere un catalizador de gasificación adecuado para una gasificación significativa a bajas temperaturas y se requiere un soporte adecuado para obtener una mejor dispersión de los sitios activos junto con una alta resistencia al desgaste. Es altamente deseable tener un esquema de proceso para la gasificación a baja temperatura de una diversidad de materias primas carbonosas en presencia de un catalizador apropiado que permita realizar una actividad catalítica hacia la gasificación, reacción de desplazamiento de gas de agua y metanización, etc., y adopte la gasificación de lecho doble a temperaturas sustancialmente bajas en la etapa de gasificación. También se espera minimizar o eliminar las cuestiones de pérdida de catalizador del lecho, ya que este catalizador actúa como una partícula separada y permanece dentro del lecho mientras logra una gasificación casi completa del carbono.

60 **Objetos**

Algunos de los objetos de la presente descripción, que satisface al menos una realización de la presente memoria, son como sigue:

Es un objeto de la presente descripción superar los inconvenientes antes mencionados de los procesos de gasificación catalítica conocidos.

5 Por consiguiente, es un objeto de la presente descripción proporcionar un proceso mejorado para la gasificación catalítica de una materia prima carbonosa, que es coque, en un reactor de lecho fluidizado doble para producir gas de síntesis.

10 Es otro objeto de la presente descripción proporcionar un proceso de gasificación para una materia prima carbonosa en presencia de un catalizador, en donde el catalizador caliente se transporta desde una cámara de combustión que suministra la demanda de calor para la reacción de gasificación endotérmica.

Es aún otro objeto de la presente descripción proporcionar un proceso de gasificación para una materia prima carbonosa en presencia de un catalizador soportado como partículas sólidas distintas.

15 Es aún otro objeto de la presente descripción proporcionar un proceso de gasificación catalítica a baja temperatura para una materia prima carbonosa manteniendo una razón en peso adecuada de catalizador a coque, que evita la formación de escoria fundida y ceniza fundida.

Un objeto más de la presente descripción es proporcionar un proceso de gasificación catalítica para una materia prima carbonosa que elimina las etapas de recuperación y regeneración del catalizador.

20 Otro objeto más de la presente descripción es proporcionar un proceso de gasificación catalítica para una materia prima carbonosa que utiliza aire para la combustión sobre oxígeno puro o aire enriquecido y vapor para la gasificación, proporcionando así gas de síntesis libre de nitrógeno.

Todavía un objeto más de la presente descripción es proporcionar un proceso de gasificación catalítica para una materia prima carbonosa en la que el recipiente de gasificación puede funcionar en regímenes de fluidización por burbujeo y turbulenta, y la cámara de combustión puede funcionar en regímenes de fluidización por burbujeo, turbulenta y rápida.

25 Es un objeto adicional de la presente descripción proporcionar un proceso de gasificación catalítica para una materia prima carbonosa que dé a conocer el método de preparación del catalizador de modo que se puedan cargar sitios altamente activos en el soporte sin sacrificar la dispersión del sitio activo.

Es un objeto adicional de la presente descripción proporcionar un proceso de gasificación catalítica para una materia prima carbonosa que sea eficiente y rentable.

30 Estos objetos y otras ventajas de la presente descripción serán más evidentes a partir de la siguiente descripción.

### Compendio

Según la presente descripción, se proporciona un proceso para la gasificación catalítica de materia prima carbonosa, que es coque, para sintetizar gas en el lecho fluidizado doble, comprendiendo dicho proceso las siguientes etapas:

- 35 i. gasificar una porción primaria de dicha materia prima carbonosa en una zona de gasificación fluidizada a una temperatura entre 600 - 800 °C con vapor y en presencia de un catalizador que comprende un catalizador de metal alcalino impregnado en un vehículo sólido en forma de partículas, para producir el gas de síntesis; en donde el calor para la reacción de gasificación endotérmica es suministrado por un vehículo sólido en forma de partículas calentado provisto en dicha zona de gasificación fluidizada a una razón en peso de catalizador a materia prima de 2:1 a 50:1; en donde la razón de dicho metal alcalino a dicho vehículo sólido en forma de partículas está en el intervalo de 1:1 a 1:5;
- 40 ii. descargar el vehículo sólido en forma de partículas extraído con calor impregnado con dicho metal alcalino desde la parte superior operativa de la zona de gasificación fluidizada a una zona de combustión fluidizada; y
- 45 iii. quemar una porción secundaria de dicha materia prima carbonosa y carbono sin reaccionar de dicha zona de gasificación en una zona de combustión fluidizada a una temperatura entre 800 - 840 °C con aire, en donde el calor generado durante la reacción de combustión exotérmica se transfiere a dicho vehículo sólido en forma de partículas extraído con calor para proporcionar dicho vehículo sólido en forma de partículas calentado que se recircula a dicha zona de gasificación fluidizada; en donde, el catalizador de metal alcalino es sal de potasio seleccionada de carbonato de potasio ( $K_2CO_3$ ), hidróxido de potasio (KOH) y nitrato de potasio ( $KNO_3$ ).

Típicamente, La razón en peso del catalizador a la materia prima varía entre 20:1 y 40:1.

50 típicamente, la razón molar de la materia prima carbonosa a vapor varía entre 1:1,5 a 1:3.

Típicamente, el catalizador en una cantidad de 98 % p/p por pasada se recicla entre dos operaciones sucesivas de la gasificación catalítica.

Típicamente, la zona de gasificación fluidizada opera a una presión que varía entre 1 y 5 bares (g), preferiblemente entre 2 y 4 bares (g) y con una velocidad espacial horaria en peso que varía entre 0,2 y 50 h<sup>-1</sup>, preferiblemente de 0,3 a 30 h<sup>-1</sup>.

5 Típicamente, la zona de combustión fluidizada opera a una presión que varía entre 2-6 bares, preferiblemente de 3 a 5 bares y con una velocidad espacial horaria en peso que varía entre 0,2 y 30 horas<sup>-1</sup>, preferiblemente de 0,3 a 25 h<sup>-1</sup> y con una velocidad superficial en el lecho que varía entre 0,5 y 1 m/s.

Típicamente, el vehículo sólido en forma de partículas se selecciona del grupo que consiste en  $\gamma$ -alúmina, sílice, ZSM-5, catalizador agotado de craqueo catalítico fluido (FCC) y combinaciones de los mismos.

10 El catalizador de metal alcalino se selecciona del grupo que consiste en carbonato de potasio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), hidróxido de potasio (KOH) y nitrato de potasio (KNO<sub>3</sub>).

La materia prima es el coque de petróleo.

Típicamente, la diferencia de temperatura entre dicha zona de combustión y dicha zona de gasificación es de al menos 50 °C.

15 Alternativamente, según la presente descripción, el dióxido de carbono se utiliza como agente de gasificación secundario. Opcionalmente, según la presente descripción, se alimenta oxígeno o aire enriquecido a dicha zona de gasificación para ayudar al requerimiento de calor endotérmico.

Adicionalmente, según la presente descripción, una parte del gas de síntesis se recicla a dicha zona de gasificación para mejorar la pureza del gas de síntesis. Adicionalmente, según la presente descripción, el aire enriquecido se utiliza como agente de combustión secundario para reducir la velocidad de circulación del catalizador.

20 Típicamente, según la presente descripción, dicha zona de gasificación y dicha zona de combustión funcionan en un régimen de fluidización seleccionado de lecho denso, lecho burbujeante, lecho turbulento, lecho de fluidización rápida, transporte neumático y lecho arrastrado.

25 Preferiblemente, según la presente descripción, el patrón de flujo de dicha materia prima y dicho vehículo sólido en forma de partículas en dicha zona de gasificación y dicha zona de combustión se selecciona de contracorriente y corrientes paralelas.

Típicamente, según la presente descripción, el gas de síntesis se purifica en un separador de ciclón para eliminar el carbono sin reaccionar y el vehículo en forma de partículas que posteriormente se recicla a dicha zona de gasificación. Adicionalmente, el calor del gas de síntesis se extrae en agua para obtener agua caliente.

30 Preferiblemente, según la presente descripción, el calor de los gases de combustión generados en dicha zona de combustión se extrae en agua para generar vapor.

35 Según la presente descripción, se proporciona un catalizador para la gasificación de una materia prima carbonosa para producir gas de síntesis, comprendiendo dicho catalizador un catalizador de metal alcalino seleccionado del grupo que consiste en óxidos, hidróxidos, nitrato, nitrito, carbonato y cloruros de Li, Na, K, Rb y Cs impregnados en un vehículo sólido en forma de partículas seleccionado del grupo que consiste en  $\gamma$ -alúmina, sílice, ZSM-5, catalizador agotado de craqueo catalítico fluido (FCC) y combinaciones de los mismos, por al menos un método seleccionado de mezclado físico e impregnación húmeda, para obtener dicho catalizador que tiene una razón en peso de metal alcalino a portador en el intervalo de 1:1 a 1:5.

Típicamente, el catalizador de metal alcalino se selecciona del grupo que consiste en carbonato de potasio, hidróxido de potasio y nitrato de potasio.

#### 40 **Breve descripción de los dibujos adjuntos**

La descripción se describirá ahora con la ayuda de los dibujos adjuntos, en los que,

La **FIGURA 1** ilustra un esquema del proceso para la gasificación catalítica de la materia prima carbonosa en un sistema de lecho fluidizado doble en el que los lechos están en un régimen de corrientes paralelas de lecho denso, o lecho burbujeante, o lecho turbulento, y lecho arrastrado;

45 La **FIGURA 2** ilustra un esquema del proceso para la gasificación catalítica de la materia prima carbonosa en un sistema de lecho fluidizado doble en el que los lechos están en regímenes de fluidización rápida (FF) o transporte neumático (PT) con reciclado interno del catalizador coquizado.

#### **Descripción detallada**

50 La presente descripción se refiere a un proceso mejorado de gasificación catalítica en lecho fluidizado doble de materia prima carbonosa a bajas temperaturas en el intervalo de 600 - 800 °C para producir gas de síntesis que comprende

predominantemente hidrógeno y monóxido de carbono, en el que el catalizador se introduce como partículas sólidas distintas y estas partículas de catalizador permanecen dentro del lecho sin perder su actividad, de modo que, se eliminan por completo las cuestiones de pérdida de catalizador, recuperación y regeneración y, por lo tanto, el coste de operación es mucho más bajo que en los gasificadores disponibles en el mercado.

- 5 Se describe un proceso para la gasificación catalítica de materias primas carbonosas en el que la combustión y las reacciones de gasificación se producen en dos lechos fluidizados separados. La cámara de combustión puede funcionar en regímenes de burbujeo, turbulento o de fluidización rápida, donde, en la cámara de combustión, una porción del carbón/coque se quema con aire y el calor exotérmico así producido se usa en el gasificador. El gasificador puede funcionar en regímenes de burbujeo o turbulento. El calor exotérmico del cámara de combustión se transporta al gasificador por medio del catalizador sólido, que circula entre la cámara de combustión y el gasificador. El coque de petróleo, el carbón, y cualquier otro material sólido que contenga carbono, tal como biomasa, o mezclas de los mismos, se gasifica con vapor en la zona de gasificación en presencia de un catalizador sólido que consiste en sitios activos de metales alcalinos soportados sobre  $\gamma$ -alúmina, sílice o catalizador agotado de craqueo catalítico fluido (FCC), preferiblemente en microsferas de  $\gamma$ -alúmina que tiene significativamente más poros disponibles que la  $\alpha$ -alúmina. El catalizador de metal alcalino de la sal de potasio se sustituye por sal de metal seleccionada del grupo que consiste en óxidos, hidróxidos, nitrato, nitrito, carbonato y cloruros de Li, Na, K, Rb y Cs. El catalizador de metal alcalino preferido es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en carbonato de potasio ( $K_2CO_3$ ), hidróxido de potasio (KOH) y nitrato de potasio ( $KNO_3$ ). El más preferido es  $K_2CO_3$ , que es el que se conoce mejor para la gasificación de carbono sólido, para que una conversión proporcional a la razón en peso de  $K_2CO_3$  total a carbono sólido se logre con una carga de  $K_2CO_3$  tan alta como 50 % en peso sobre el soporte sólido. La razón en peso de metal alcalino a portador está típicamente en el intervalo de 1:1 a 1:5 y la razón en peso de catalizador a materia prima está típicamente en el intervalo de 2:1 a 50:1.

- La temperatura de funcionamiento de la zona de combustión es típicamente de aproximadamente 800 - 880 °C, preferiblemente 800 - 840 °C, que es menor que la temperatura de fusión de las cenizas, mientras que la zona de gasificación suele funcionar a una temperatura inferior a 600 - 800 °C, preferiblemente 700 - 750 °C, que es una temperatura óptima para lograr una gasificación sustancial con la composición catalítica sugerida. Las bajas temperaturas de funcionamiento en la zona de combustión y la zona de gasificación impiden la conversión de  $\gamma$ -alúmina en  $\alpha$ -alúmina, para mantener una capacidad de reciclaje del catalizador de hasta 98 % entre dos ciclos sucesivos, y al mismo tiempo mantener una diferencia de 50 °C entre las dos zonas de reacción para una transferencia de calor óptima dentro de una carga y una velocidad de transferencia del catalizador razonables.

- Estas temperaturas de funcionamiento ayudan a minimizar las dificultades operativas tales como aglomeración, apelmazamiento y distensión. La demanda de calor endotérmico en el gasificador es suministrada por el catalizador caliente desde la cámara de combustión, para lo cual la razón en peso de catalizador a coque se mantiene preferiblemente en el intervalo de 20:1 a 40:1. Una mayor razón en peso del catalizador al coque ayudará a lograr una mayor actividad de gasificación, que a su vez ayudará a reducir la temperatura de gasificación y/o el tiempo de reacción. Los recipientes de gasificación y combustión se pueden ejecutar en diferentes regímenes de fluidización del lecho burbujeante, lecho turbulento o lecho arrastrado en la WHSV de 0,2 a 50  $h^{-1}$  y presión de funcionamiento en el intervalo de 0,5 bar<sub>(g)</sub> a 4,5 bar<sub>(g)</sub>. La velocidad espacial horaria en peso (WHSV) es el peso de la alimentación que fluye por unidad de peso del catalizador por hora.

- 40 Como el sitio activo del catalizador está impregnado en un soporte sólido distinto en lugar del carbón/coque, se eliminan problemas como la recuperación del catalizador, regeneración, pérdida de catalizador con gas de combustión, aglomeración, y similares. La operación a baja temperatura mejora sustancialmente la confiabilidad general del proceso. La gasificación se realiza en presencia de vapor,  $CO_2$ , gas de síntesis reciclado, o mezclas de los mismos, para cumplir con la composición de gas de síntesis de salida deseada. Asimismo, la combustión no requiere  $O_2$  puro u  $O_2$  enriquecido y, en cambio, puede operar con aire normal, reduciendo así el capital y los costes de funcionamiento del proceso de gasificación.

- Según la presente descripción, el coque se gasifica con el vapor,  $CO_2$ , gas de síntesis reciclado, o mezclas de los mismos, en la zona de gasificación en presencia de un sitio activo de metal alcalino que está impregnado en el vehículo sólido en forma de partículas, que está presente como una partícula distinta del coque. El catalizador se puede hacer circular de manera simultánea o en contracorriente con la alimentación en las zonas tanto de combustión como de gasificación. La presente descripción elimina cuestiones tales como la recuperación y la regeneración del catalizador, ya que el sitio activo alcalino está impregnado en el vehículo sólido en forma de partículas. Además, el desgaste del catalizador es bajo y, por lo tanto, se minimiza la pérdida de catalizador con las cenizas volantes durante la gasificación. Por tanto, el catalizador actúa como una partícula separada y permanece dentro del lecho durante la reacción. Por lo tanto, la pérdida de catalizador es insignificante debido a la pérdida de desgaste permitida.

- La zona de gasificación opera por debajo de la temperatura del punto de reblandecimiento del coque (~ 750 °C) en presencia de vapor, que es el único agente de gasificación. Como cabía esperar, se requiere una gran velocidad de circulación del catalizador ya que la diferencia de temperatura entre las dos zonas es menor. Según la presente descripción, esta mayor razón en peso del catalizador al coque ayuda a lograr una mayor actividad de gasificación, que a su vez ayuda a reducir la temperatura de gasificación y/o el tiempo de reacción. La ventaja de separar las zonas de gasificación y combustión es la facilidad de purificación del gas de síntesis, que está casi libre de nitrógeno y otros

gases traza. En la zona de gasificación, puede usarse opcionalmente CO<sub>2</sub> como agente de gasificación junto con vapor.

5 Dependiendo del requerimiento de calor endotérmico y el límite superior de la velocidad de circulación del catalizador, se puede inyectar opcionalmente una pequeña cantidad de oxígeno puro en la zona de gasificación para satisfacer la  
 10 demanda de calor endotérmico de la reacción de gasificación. Esto reducirá la velocidad de circulación del catalizador y aumentará el rendimiento en la zona de gasificación. El aire enriquecido también puede preferirse como agente de combustión dependiendo de la tolerancia al nitrógeno del gas de síntesis del producto. La composición del gas de síntesis del producto puede modificarse reciclando una porción del gas de síntesis a la zona de gasificación. Una  
 15 ventaja adicional del proceso mejorado es que la composición del gas de síntesis es rica en hidrógeno y monóxido de carbono. La razón molar de H<sub>2</sub>/CO en el gas de síntesis del producto es > 1,5, lo que reduce el coste de operación del convertidor de desplazamiento.

La descripción se describirá ahora con referencia a los dibujos adjuntos que no limitan el alcance y el ámbito de la descripción. La descripción proporcionada es meramente a modo de ejemplo e ilustración.

15 La **FIGURA 1** ilustra un esquema de la realización preferida del proceso de gasificación catalítica en lecho fluidizado doble **100**, según la presente descripción. En el proceso, las reacciones de combustión y gasificación se llevan a cabo en lechos fluidizados separados. La mayor parte de una materia prima carbonosa **125** se introduce en una zona de gasificación **102** a través de una primera entrada **126** de materia prima. La materia prima **125** reacciona con vapor y/o CO<sub>2</sub> **122**, que se introduce en la entrada de gas primario **124**. La reacción de gasificación tiene lugar en presencia de un catalizador sólido caliente **137** que se transporta desde una zona de combustión **140** a través de la línea de suministro **132**. A medida que la reacción de gasificación endotérmica avanza en la zona de gasificación **102**, la temperatura de las partículas sólidas del catalizador disminuye continuamente y la temperatura alcanza un valor mínimo cuando el catalizador alcanza la parte superior del lecho fluidizado en la zona de gasificación **102**. Las partículas catalíticas sólidas **129** relativamente enfriadas junto con el carbono no convertido se transportan desde la zona de gasificación **102** a la zona de combustión **140** a través de la línea de suministro **128**. Para calentar las partículas catalíticas sólidas **129** enfriadas de la zona de gasificación **102**, la parte restante (~30 % en peso) de la materia prima de coque carbonoso **139** se introduce en una segunda entrada **138** de materia prima en la zona de combustión **140** y se quema junto con el carbono no convertido de la zona de gasificación **102** con aire **134** introducido en una entrada de aire **136**. Dependiendo del requerimiento de calor endotérmico, el aire enriquecido también se puede utilizar como agente de combustión. El catalizador calentado **137** lleva el calor exotérmico desde la zona de combustión **140** a la zona de gasificación **102** a través de la línea de suministro **132**. Los gases de combustión de la zona de combustión **140** son transportados a través de la línea de descarga **146** a un ciclón **144** para la separación de purga de finos sólidos **142**. Se produce un vapor de alta presión **148** en el intercambiador de calor **150** del agua de alimentación de la caldera (BFW) **152** extrayendo calor de los gases de combustión, después de lo cual los gases de combustión enfriados se descargan a través de la pila **154**.

35 El gas de síntesis producido en la zona de gasificación **102** se transporta a través de la línea de descarga **112** a un ciclón **104**, donde el carbono no convertido junto con una pequeña cantidad de catalizador **114** se separan y reciclan de vuelta a la zona de gasificación **102**. Se produce un vapor de baja presión **110** en un intercambiador de calor **106** a partir del agua de alimentación de la caldera (BFW) **108** mediante la extracción de calor del gas de síntesis. Dependiendo de las aplicaciones posteriores, una porción del gas de síntesis **120** puede reciclarse de vuelta a la zona de gasificación **102** para alterar la razón molar de CO a H<sub>2</sub> en el gas producto. Por último, el gas de síntesis de producto **130** se envía a las aplicaciones de vapor descendente después de la purificación necesaria. La velocidad de circulación del catalizador depende de la diferencia de temperatura entre la zona de combustión **140** y la zona de gasificación **102**. Se requiere una gran velocidad de circulación del catalizador (> 100 veces la velocidad de alimentación de materia carbonosa), si la diferencia entre las dos zonas es inferior a 50 °C. Para satisfacer la demanda de calor endotérmico para la reacción de gasificación, se puede inyectar opcionalmente una pequeña cantidad de oxígeno puro **118** a través de una entrada de gas secundaria **116** a la zona de gasificación **102**, lo que reduce la velocidad de circulación del catalizador y aumenta el rendimiento en la zona de gasificación **102**. Dependiendo de la tolerancia al nitrógeno en el gas de síntesis producto, también se puede usar aire enriquecido para generar calor en la zona de gasificación **102**. Tanto la zona de combustión **140** como la zona de gasificación **102** pueden funcionar en diversos regímenes de fluidización tales como lecho denso, lecho burbujeante y lecho turbulento y es posible usar diferentes combinaciones de los regímenes de fluidización especificados anteriormente.

55 La **FIGURA 2** ilustra un esquema de otra realización preferida del proceso de gasificación catalítica en lecho fluidizado doble **200**, según la presente descripción. En esta realización, la zona de combustión y la zona de gasificación funcionan en lecho fluidizado rápido o en regímenes de transporte neumático con reciclaje interno para la circulación del catalizador sólido. La mayor parte de una materia prima carbonosa **225** se introduce en una zona de gasificación **202** a través de una primera entrada de materia prima **226**. La materia prima **225** reacciona con vapor y/o CO<sub>2</sub> **222**, que se introduce en la entrada de gas primario **224**. La reacción de gasificación tiene lugar en presencia de un catalizador sólido caliente **237** que se transporta desde una zona de combustión **240** a través de la línea de suministro **232**. A medida que la reacción de gasificación endotérmica avanza en la zona de gasificación **202**, la temperatura de las partículas sólidas del catalizador disminuye continuamente y la temperatura alcanza un valor mínimo cuando el catalizador alcanza la parte superior del lecho fluidizado en la zona de gasificación **202**. Las partículas catalíticas sólidas **229** relativamente enfriadas junto con el carbono no convertido se transportan desde la zona de gasificación

202 a la zona de combustión 240 a través de la línea de suministro 228. Para calentar las partículas catalíticas sólidas 229 enfriadas de la zona de gasificación 202, la parte restante (~30 % en peso) de la materia prima de coque carbonoso 239 se introduce en una segunda entrada 238 de materia prima en la zona de combustión 240 y se quema junto con el carbono no convertido de la zona de gasificación 202 con aire 234 introducido en una entrada de aire 236. Dependiendo del requerimiento de calor endotérmico, el aire enriquecido también se puede utilizar como agente de combustión. El catalizador calentado 237 lleva el calor exotérmico desde la zona de combustión 240 a la zona de gasificación 202 a través de la línea de suministro 232. Los gases de combustión de la zona de combustión. 240 son transportados a través de la línea de descarga 246 a un ciclón 244 para la separación de purga de finos sólidos 242. Se produce un vapor de alta presión 248 en el intercambiador de calor 250 del agua de alimentación de la caldera (BFW) 252 extrayendo calor de los gases de combustión, después de lo cual los gases de combustión enfriados se descargan a través de la pila 254.

El gas de síntesis producido en la zona de gasificación 202 se transporta a través de la línea de descarga 212 a un ciclón 204, donde el carbono no convertido junto con una pequeña cantidad de catalizador 214 se separan y reciclan de vuelta a la zona de gasificación 202. Se produce un vapor de baja presión 210 en un intercambiador de calor 206 a partir del agua de alimentación de la caldera (BFW) 208 mediante la extracción de calor del gas de síntesis. Dependiendo de las aplicaciones posteriores, una porción del gas de síntesis 220 se puede reciclar de vuelta a la zona de gasificación 202 para alterar la razón molar de CO a H<sub>2</sub> en el gas producto. Por último, el gas de síntesis de producto 230 se envía a las aplicaciones de vapor descendente después de la purificación necesaria. La velocidad de circulación del catalizador depende de la diferencia de temperatura entre la zona de combustión 240 y la zona de gasificación 202. Para satisfacer la demanda de calor endotérmico para la reacción de gasificación, se puede inyectar opcionalmente una pequeña cantidad de oxígeno puro 218 a través de una entrada de gas secundaria 216 a la zona de gasificación 202, lo que reduce la velocidad de circulación del catalizador y aumenta el rendimiento en la zona de gasificación 202. Dependiendo de la tolerancia al nitrógeno en el gas de síntesis producto, también se puede usar aire enriquecido para generar calor en la zona de gasificación 202. La zona de gasificación 202 y la zona de combustión 240 pueden funcionar en diferentes combinaciones de regímenes de fluidización rápida y de transporte neumático.

La materia prima carbonosa es coque de petróleo. Aunque no se muestra en las realizaciones, las corrientes de alimentación se pueden inyectar también en la zona de gasificación (102, 202) y la zona de combustión (140, 240) en un flujo a contracorriente con las partículas sólidas de catalizador. El CO<sub>2</sub> puede separarse del gas de síntesis del producto y, opcionalmente, puede usarse como agente de gasificación junto con el vapor.

### Ejemplos

La descripción se describirá ahora con referencia a ejemplos e ilustraciones que solo ejemplifican la descripción y de ninguna manera limitan el alcance y el ámbito de la descripción. Los ejemplos utilizados en la presente memoria están destinados simplemente a facilitar una comprensión de las formas en que pueden practicarse las realizaciones de la presente memoria y permitir además a los expertos en la técnica practicar las realizaciones de la presente memoria.

### EJEMPLO 1:

Se consideraron tres métodos diferentes de mezclado de alimentación y catalizador, es decir, mezclado directo, impregnación e impregnación a humedad incipiente en estos experimentos. Se usó el método de mezclado directo para los Experimentos N.º 1 y 2 en el que el coque seco (tamaño de partícula de menos de 73 µm) se mezcló directamente con el K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y se secó durante 12 horas a 105 °C a presión atmosférica. El método de impregnación se usó para los Experimentos N.º 3 y 4, en el que se disolvió la cantidad prescrita de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en 200 ml de agua, se dispersaron otros 10 g de coque de petróleo seco en esta solución acuosa de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y se secó durante 24 horas a 80 °C a presión reducida y durante 12 horas a 105 °C a presión atmosférica. En los Experimentos N.º 5 a 8 se usó un método de impregnación a humedad incipiente para preparar el catalizador soportado. En este caso, se disolvió una cantidad deseada de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en agua equivalente al volumen de poros del soporte. Se añadieron las microesferas de soporte secadas por pulverización para llenar los poros con la solución acuosa de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y se secaron durante 24 horas a 80 °C a presión reducida y durante 12 horas a 105 °C a presión atmosférica. Adicionalmente, la cantidad requerida del catalizador soportado se mezcló físicamente con la cantidad conocida de coque de petróleo seco y se almacenó para los experimentos de gasificación catalítica. Las propiedades de estos catalizadores soportados se dan en **Tabla 1**.

**Tabla 1:** Caracterización de γ-alúmina fresca y cargada con K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

N.º Ser.	Carga de K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> en Y-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Área superficial, m <sup>2</sup> /g	Volumen de poros, cc/g	Índice de desgaste (%)
1	Y-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> fresca en solitario	172	0,4815	4,6
2	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> al 7 % sobre Y-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	161	0,4115	5,05
3	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> al 50 % sobre Y-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48	0,139	7,15

### EJEMPLO 2:

Se realizó un conjunto de experimentos a escala de laboratorio para confirmar la actividad del catalizador del catalizador propuesto según la presente descripción. Los experimentos de gasificación de coque de petróleo se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo para estudiar la acción catalítica del catalizador propuesto. La configuración experimental consiste en un generador de vapor y un reactor tubular vertical (DI de 2,54 cm (1 pulgada) y longitud de 25,4 cm (10 pulgadas)), que se calentó mediante un horno eléctrico. Una vez que el reactor se cargó con el peso dado de la mezcla de alimentación, la mezcla de alimentación se calentó a la temperatura de reacción deseada bajo un flujo de gas inerte (N<sub>2</sub>). Una vez que se alcanzó la temperatura de gasificación, se introdujo vapor en el reactor a un caudal dado. El gas producto se recogió y analizó por cromatografía de gases (GC). Se cortó el flujo de vapor al reactor una vez que se alcanzó el tiempo de operación deseado. El carbón no convertido se quemó con aire y se recogió el gas producto de la combustión total para medir la composición. La conversión de carbono de la gasificación por vapor se obtuvo a partir de esta composición.

Los experimentos se realizaron en condiciones similares. La **Tabla 2** proporciona las conversiones de coque mediante el uso de diferentes técnicas de adición de catalizador. Se observó que se obtenía un 18 % de conversión de carbono cuando solo se gasificó el coque. La conversión se incrementó al 57,4 % cuando se impregnó K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> al 7 % en peso en el coque. Se observó que la impregnación en húmedo de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> era más efectiva que el mezclado físico del K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> con el coque. Se demostró claramente que se puede obtener una actividad catalítica significativa cuando se impregnaba K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sobre un soporte tal como Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o catalizador de equilibrio de FCC agotado. La conversión obtenida cuando el metal alcalino se cargó sobre soportes es cercana a la obtenida del mezclado físico. Este conjunto de experimentos ilustra que la reactividad del coque se puede mejorar significativamente si se impregna una cantidad suficiente de metal alcalino en partículas de soporte separadas, seguido de un mezclado físico con el coque.

**Tabla 2:** Comparación de la actividad de gasificación de partículas catalíticas sólidas separadas con impregnación catalítica y no catalítica (temperatura del reactor 760 °C, tiempo de operación 30 minutos, y razón molar de materia prima carbonosa a vapor de 1:2).

N.º Expt.	Preparación de la mezcla de alimentación	Coque, g	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , g	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> está impregnado en el soporte		Conversión de carbono (por pasada), %	Caudal promedio de gas producto, cc/min
				Y-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , g	E-Cat, g		
1	Se mezcla físicamente el coque con K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2,5	0,175	—	—	30,1	69,06
2		2,5	2,5	—	—	91,3	238,9
3	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> impregnado en el coque	2,5	0,175	—	—	57,4	139,25
4		2,5	0,625	—	—	94,8	256,6
5	El coque se mezcla físicamente con el catalizador soportado	2,5	0,175	2,5	—	25,0	63,2
6		2,5	2,5	2,5	—	87,8	232,8
7		2,5	0,175	—	2,5	21,0	58,5
8		2,5	2,5	—	2,5	82,5	224,5
9	Coque en solitario	2,5	—	—	—	18,0	54,07

**EJEMPLO 3:**

Se realizó un conjunto de experimentos para estudiar el efecto de la razón en peso de catalizador a coque de petróleo sobre la tasa de conversión/gasificación. Se usó el catalizador preparado como se explica en el Ejemplo 1 y los Experimentos 5 a 8 (en la Tabla 2) para estos experimentos mencionados en la Tabla 3. Los experimentos se llevaron a cabo en la misma configuración experimental que se explica en el ejemplo 2 con diferentes razones en peso de coque a catalizador, tales como 1:2, 1:4, 1:8, 1:10, 1:12, 1:20, 1:25, 1:30, 1:40 y 1:50. La **Tabla 3** muestra que la conversión aumenta con la razón en peso de catalizador a coque. Se observa que la velocidad de gasificación aumenta con la razón en peso de catalizador a coque, lo que conduce a una disminución del tiempo de residencia requerido para la conversión completa. Especialmente, en los gasificadores de lecho fluidizado, el tiempo de residencia juega un papel importante en la conversión de la alimentación. En el sistema de gasificador de doble lecho, se puede esperar una conversión máxima en el tiempo de residencia mínimo con la carga de catalizador más alta. Este experimento demuestra de manera concluyente que el metal alcalino no solo funciona como una partícula separada, sino que la mayor razón en peso catalizador/coque, requerida para abastecer la demanda de calor endotérmico, en realidad ayuda a lograr una gasificación casi completa a una baja temperatura de 750 °C, como se prevé en el proceso de lecho

fluidizado.

**Tabla 3:** Efecto de la carga del catalizador (es decir, partículas sólidas separadas) sobre la gasificación a bajas temperaturas, es decir, 750 °C.

1 g de coque, Razón molar de materia prima carbonosa a vapor de 1:1,5 moles y tiempo de operación de 30 min			
N.º Ser.	Razón en peso de catalizador a coque	Conversión de carbono (por pasada), %	Caudal promedio de gas producto, cc/min
1	2:1	63,9	46,6
2	4:1	72,0	65,4
3	8:1	88,8	78,4
4	12:1	92,6	95,8
0,5 g de coque, Razón molar de materia prima carbonosa a vapor de 1:3 moles y tiempo de operación de 15 min			
5	4:1	69,8	94,1
6	10:1	73,7	102,3
7	25:1	78,1	112,6
8	30:1	80,3	116,3
9	40:1	85,2	122,6
10	50:1	89,1	127,1

**EJEMPLO 4:**

- 5 La reutilización del catalizador se verificó realizando los experimentos en el reactor de lecho fijo del Ejemplo 2 en condiciones similares. La reutilización se verifica para dos catalizadores diferentes, el primero es  $K_2CO_3$  impregnado sobre E-Cat de FCC agotado (carga del 50 %) y el otro es  $K_2CO_3$  impregnado sobre  $Y-Al_2O_3$  (carga del 50 %). La gasificación con vapor de coque de petróleo se realizó en las condiciones específicas mezclando el coque con el catalizador. Después de completar los experimentos, se recuperó el catalizador y se usó para el siguiente experimento
- 10 que se realizó con coque fresco en condiciones de funcionamiento similares. Al reutilizar, se obtuvo la misma velocidad/actividad de gasificación para el catalizador (**Tabla 4**). El catalizador más preferido fue  $K_2CO_3$  sobre  $Y-Al_2O_3$  que da una mejor conversión que el catalizador en el que el  $K_2CO_3$  estaba sobre E-cat de FCC agotado.

**Tabla 4:** Capacidad de reutilización del catalizador (es decir, partículas sólidas separadas) y el efecto del soporte del catalizador

coque-2,5 g, razón en peso de catalizador a coque-2:1, temperatura de reacción-770 °C, razón molar de materia prima carbonosa a vapor-1:2, tiempo de reacción-30 min				
	El coque se mezcla físicamente con el catalizador soportado			
	$K_2CO_3$ impregnado sobre E-Cat		$K_2CO_3$ impregnado sobre $Y-Al_2O_3$	
	1 <sup>er</sup> uso	2 <sup>o</sup> uso	1 <sup>er</sup> uso	2 <sup>o</sup> uso
Conversión de carbono (por pasada), %	95,9	95,1	99,2	98,5
Caudal promedio de gas producto, cc/min	273,3	265,5	332,5	322,8
coque-0,5 g, razón en peso de catalizador a coque-50:1, temperatura de reacción-700 °C, razón molar de <u>materia prima carbonosa a vapor</u> -1:3, tiempo de reacción-15 min, catalizador - $K_2CO_3$ impregnado sobre $Y-Al_2O_3$				
	1 <sup>er</sup> uso	2 <sup>o</sup> uso	3 <sup>er</sup> uso	4 <sup>o</sup> uso
Conversión de carbono (por pasada), %	85,63	84,97	84,56	84,14
Caudal promedio de gas producto, cc/min	119,1	118,6	117,9	117,2

**EJEMPLO 5:**

Para estudiar el efecto de las condiciones de alimentación (temperatura de reacción y razón molar de materia prima carbonosa a vapor) sobre las composiciones de gas producto, los experimentos se realizaron en la misma configuración que se describe en el Ejemplo 2 en condiciones similares. El catalizador utilizado en estos experimentos fue  $K_2CO_3$  soportado por  $Y-Al_2O_3$  (carga del 50 %). Las composiciones promedio de gas producto se dan en **Tabla 5**. A relaciones molares bajas de materia prima carbonosa a vapor, la composición de CO estaba más en el gas producto. Se puede concluir que el contenido de  $H_2$  en el gas producto puede alterarse con el contenido de agua de alimentación o la temperatura del reactor, dependiendo de las aplicaciones posteriores. El valor calorífico promedio del gas producto era de alrededor de 210 kJ/mol de alimentación u 11000 kJ/kg de coque de alimentación.

**Tabla 5:** Efecto de la temperatura de reacción y la razón molar de materia prima carbonosa a vapor en la composición de gas producto (coque-2,5 g, tiempo de reacción - 30 min, razón en peso de catalizador a coque-2:1)

N.º Ser.	Temperatura de reacción, °C	Razón molar de materia prima carbonosa a vapor	Composición promedio del gas producto			
			$H_2$	CO	$CO_2$	$CH_4$
1	750	1:1,5	55,2	34,7	9,77	0,33
2	750	1:2	58,7	26,1	14,7	0,5
3	760	1:2	59,8	23,3	16,3	0,6

**EJEMPLO 6:**

Se verificó la actividad de gasificación de diversos metales alcalinos ( $K_2CO_3/KOH/KNO_3$ ) realizando los experimentos en el reactor del Ejemplo 2 en condiciones similares. Se utilizaron dos técnicas diferentes de mezclado de catalizadores de metales alcalinos, en concreto, se impregnaron 0,175 g de catalizador de metal alcalino ( $K_2CO_3$  o  $KOH$  o  $KNO_3$ ) sobre el coque, y se mezclaron pesos iguales de coque y catalizador de metal alcalino. Como cabía esperar, el  $KOH$  mostró la mayor reactividad en comparación con  $K_2CO_3$  y  $KNO_3$  (véase la **Tabla 6**). Se puede concluir que se obtuvo una gasificación significativa incluso cuando el catalizador de metal alcalino se mezcló físicamente con el coque, siempre que se proporcionara suficiente carga de catalizador de metal alcalino. Como la estabilidad del  $K_2CO_3$  es mucho más alta que la de los otros, se seleccionó para estudios posteriores. Como la actividad del  $KOH$  es más alta, se puede mezclar una pequeña cantidad de  $KOH$  con  $K_2CO_3$  durante la preparación del catalizador.

**Tabla 6:** Actividad de gasificación de metal alcalino (coque-2,5 g, temperatura de reacción-770 °C, tiempo de reacción-30 min y razón molar de materia prima carbonosa a vapor-1:2)

N.º Ser.	Preparación de la mezcla de alimentación	Coque, g	Catalizador de metal alcalino, g			Conversión de carbono (por pasada), %	Caudal promedio de gas producto, cc/min
			KOH	$K_2CO_3$	$KNO_3$		
1	Metal alcalino impregnado sobre el coque	2,5	0,175	--	--	85	228,37
2		2,5	--	0,175	--	76,5	200,4
3		2,5	--	--	0,175	72,5	190,1
4	El coque está mezclado físicamente con el metal alcalino	2,5	2,5	--	--	100	338,5
5		2,5	--	2,5	--	97,8	321,6
6		2,5	--	--	2,5	96,2	312,9

**VENTAJAS TÉCNICAS:**

Un proceso mejorado para la gasificación catalítica de una materia prima carbonosa en un reactor de lecho fluidizado doble para producir gas de síntesis, como se describe en la presente descripción tiene varias ventajas técnicas que incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, a la realización de:

- i. la demanda de calor para la reacción de gasificación endotérmica es suministrada por un catalizador caliente desde la zona de combustión;
- ii. el catalizador está soportado sobre partículas sólidas distintas;
- iii. se proporciona un proceso de gasificación catalítica a baja temperatura manteniendo una razón en peso adecuada de catalizador a coque, que evita la formación de escoria fundida y ceniza fundida;
- iv. el proceso elimina el requisito de recuperación y regeneración del catalizador;

- v. el proceso utiliza aire para la combustión sobre oxígeno puro o aire enriquecido y vapor para la gasificación, proporcionando así gas de síntesis libre de nitrógeno;
- vi. el recipiente de gasificación puede funcionar en regímenes de fluidización de burbujeo y turbulenta, y la cámara de combustión puede funcionar en regímenes de fluidización de burbujeo, turbulenta y rápida;
- 5 vii. el proceso da a conocer métodos de preparación del catalizador de modo que se pueden cargar sitios altamente activos en el soporte sin sacrificar la dispersión del sitio activo; y
- viii. el proceso es eficiente y rentable.

10 A lo largo de esta memoria descriptiva, se entenderá que la palabra "comprender", o variaciones tales como "comprende" o "que comprende", implican la inclusión de un elemento declarado, número entero o etapa, o grupo de elementos, números enteros o etapas, pero no la exclusión de ningún otro elemento, número entero o etapa, o grupo de elementos, números enteros o etapas.

El uso de la expresión "al menos" o "al menos uno" sugiere el uso de uno o más elementos o ingredientes o cantidades, ya que el uso puede ser en la realización de la descripción para lograr uno o más de los objetos o resultados deseados.

15 Cualquier discusión de documentos, actas, materiales, dispositivos, artículos o similares que se han incluido en esta memoria descriptiva, tiene el único fin de proporcionar un contexto para la descripción. No debe tomarse como una admisión de que cualquiera o todos estos asuntos forman parte de la base de la técnica anterior o eran conocimiento general común en el campo relevante para la descripción que ya existía en cualquier lugar antes de la fecha de prioridad de esta solicitud.

20 Los valores numéricos mencionados para los diversos parámetros físicos, dimensiones o cantidades son solo aproximaciones y se prevé que los valores superiores/inferiores a los valores numéricos asignados a los parámetros, dimensiones o cantidades caigan dentro del alcance de la descripción, a menos que haya una declaración específica en la memoria descriptiva de lo contrario.

En vista de la amplia diversidad de realizaciones a las que se pueden aplicar los principios de la presente descripción, debe entenderse que las realizaciones ilustradas son solo ejemplares.

25

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la gasificación catalítica de materia prima carbonosa que es coque, a gas de síntesis, comprendiendo dicho proceso las siguientes etapas:
  - 5 i. gasificar una porción primaria de dicha materia prima carbonosa en una zona de gasificación fluidizada (102, 202) a una temperatura entre 600-800 °C con vapor y en presencia de un catalizador que comprende un metal alcalino impregnado en un vehículo sólido en forma de partículas, para producir el gas de síntesis; en donde el calor para la reacción de gasificación endotérmica es suministrado por dicho vehículo sólido en forma de partículas calentado proporcionado en dicha zona de gasificación fluidizada a una razón en peso de catalizador a materia prima de 2:1 a 50:1, en donde, la razón de dicho metal alcalino a dicho vehículo sólido en forma de
    - 10 ii. descargar el vehículo sólido en forma de partículas extraído con calor impregnado con dicho metal alcalino desde una parte superior operativa de la zona de gasificación fluidizada (102, 202) a una zona de combustión fluidizada (140, 240); y
    - 15 iii. quemar una porción secundaria de dicha materia prima carbonosa y carbono sin reaccionar de dicha zona de gasificación fluidizada (102, 202) en dicha zona de combustión fluidizada (140, 240) a una temperatura entre 800 - 840 °C con aire, en donde el calor generado durante la reacción de combustión exotérmica se transfiere a dicho vehículo sólido en forma de partículas extraído con calor para proporcionar dicho vehículo sólido en forma de partículas calentado que se recircula a dicha zona de gasificación fluidizada (102, 202); en donde, el catalizador de metal alcalino es sal de potasio seleccionada de carbonato de potasio ( $K_2CO_3$ ), hidróxido de
      - 20 potasio (KOH) y nitrato de potasio ( $KNO_3$ ).
2. El proceso según la reivindicación 1, en donde la razón en peso del catalizador a la materia prima varía entre 20:1 y 40:1 y la razón molar de la materia prima carbonosa al vapor varía entre 1:1,5 y 1:3.
3. El proceso según la reivindicación 1, en donde se recicla el catalizador en una cantidad de 98 % p/p por pasada entre dos operaciones sucesivas de la gasificación catalítica.
- 25 4. El proceso según la reivindicación 1, en donde la zona de gasificación fluidizada (102, 202) opera a una presión que varía entre 1 y 5 bares (g), preferiblemente entre 2 y 4 bares (g) y con una velocidad espacial horaria en peso que varía entre 0,2 y 50 h<sup>-1</sup>, preferiblemente de 0,3 a 30 h<sup>-1</sup>.
5. El proceso según la reivindicación 1, en donde la zona de combustión fluidizada (140, 240) opera a una presión que varía entre 2-6 bares, preferiblemente de 3 a 5 bares, con una velocidad espacial horaria en peso que varía entre 0,2-30 h<sup>-1</sup>, preferiblemente 0,3-25 h<sup>-1</sup> y con una velocidad superficial en el lecho que varía entre 0,5 y 1 m/s.
- 30 6. El proceso según la reivindicación 1, en donde dicho vehículo sólido en forma de partículas se selecciona de  $\gamma$ -alúmina, sílice, ZSM-5, catalizador agotado de craqueo catalítico fluido (FCC) y mezclas de los mismos.
7. El proceso según la reivindicación 1, en donde la diferencia de temperatura entre dicha zona de combustión fluidizada (140, 240) y dicha zona de gasificación fluidizada (102, 202) es de al menos 50 °C.
- 35 8. El proceso según la reivindicación 1, en donde el dióxido de carbono se usa como un agente de gasificación secundario y el oxígeno o aire enriquecido se alimenta a dicha zona de gasificación fluidizada (102, 202) para ayudar al requerimiento de calor endotérmico.
9. El proceso según la reivindicación 1, en donde dicha zona de gasificación fluidizada (102, 202) y dicha zona de combustión fluidizada (140, 240) funcionan en un régimen de fluidización seleccionado de lecho denso, lecho burbujeante, lecho turbulento, lecho de fluidización rápida, transporte neumático y lecho arrastrado, y el patrón de flujo de dicha materia prima y dicho catalizador en dicha zona de gasificación fluidizada (102, 202) y dicha zona de combustión fluidizada (140, 240) se selecciona de contracorriente y corrientes paralelas.
- 40 10. El proceso según la reivindicación 1, en donde el catalizador y el carbono sin reaccionar se separan del gas de síntesis en un separador ciclónico, reciclándose posteriormente a dicha zona de gasificación fluidizada (102, 202).
- 45 11. El proceso según la reivindicación 1, en donde el calor de los gases de combustión generados en dicha zona de combustión fluidizada (140, 240) se extrae intercambiando calor con agua para generar vapor.
12. El proceso según la reivindicación 1, en donde dicho gas de síntesis en una proporción en peso que varía entre 10 % en peso y 50 % en peso, con respecto al peso total del gas de síntesis se recicla a la zona de gasificación fluidizada (102, 202) para alterar la composición del gas de síntesis.
- 50 13. El proceso según la reivindicación 1, en donde el gas de síntesis comprende gas combustible en una cantidad de al menos 70 % en peso, siendo dicho gas de síntesis una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono a una razón molar de 3:1 a 1,5:1.

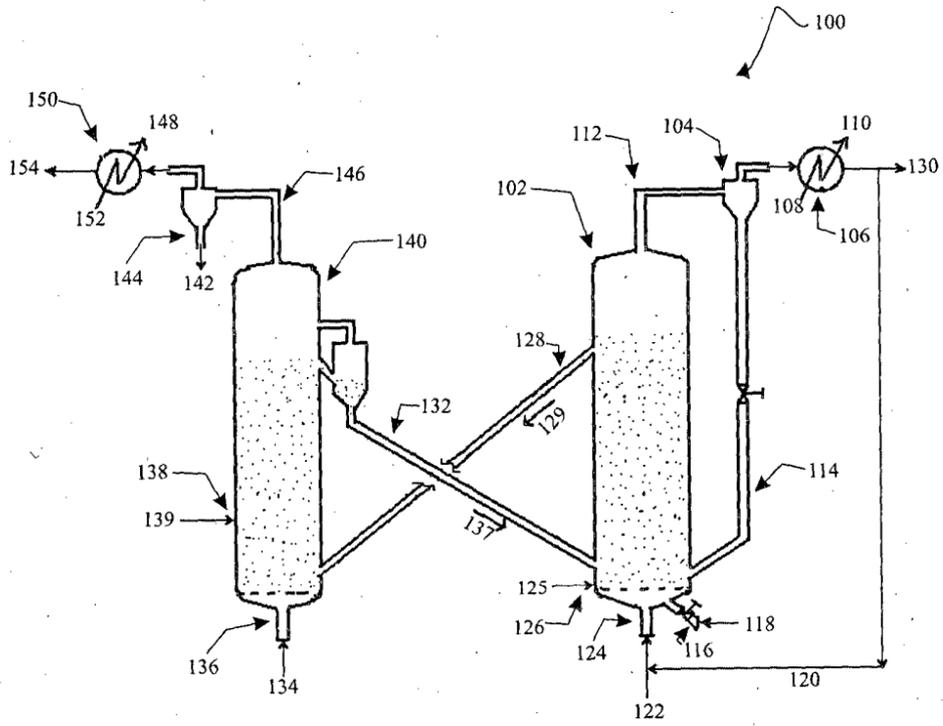


FIGURA 1

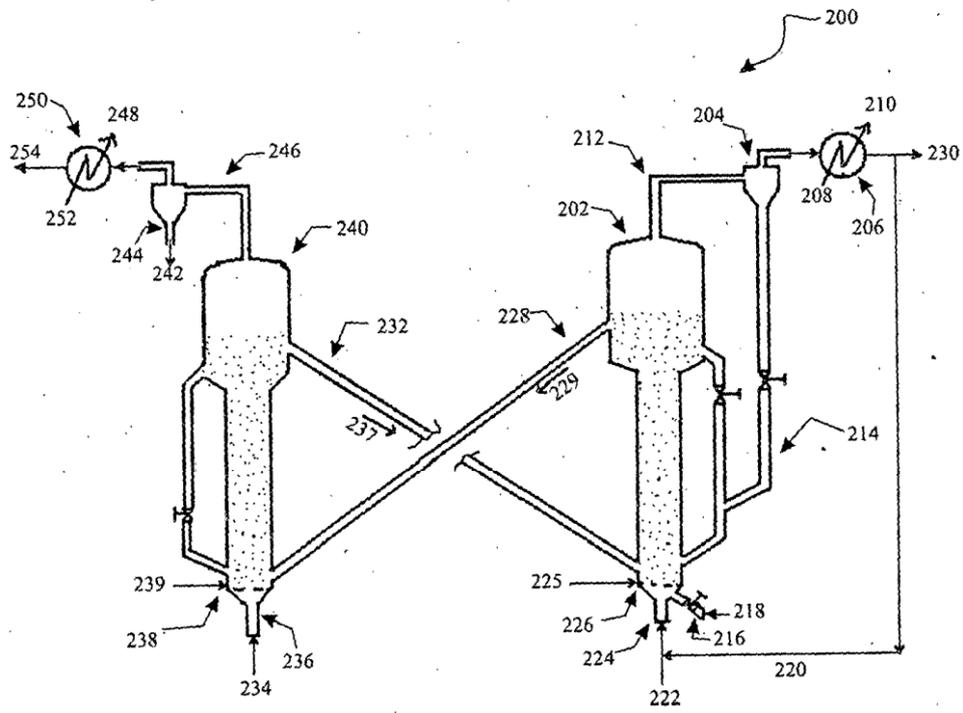


FIGURA 2