

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 785 988**

51 Int. Cl.:

C10G 2/00	(2006.01)	C10K 1/32	(2006.01)
C01B 3/32	(2006.01)	C10K 3/04	(2006.01)
C10J 3/00	(2006.01)		
C10K 3/00	(2006.01)		
C01B 3/48	(2006.01)		
C01B 3/52	(2006.01)		
C10K 1/00	(2006.01)		
C10K 1/02	(2006.01)		
C10K 1/08	(2006.01)		
C10K 1/10	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.05.2011 E 11168096 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2020 EP 2530136**

54 Título: **Procedimiento de producción de una composición de hidrocarburo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.10.2020

73 Titular/es:

**NESTE OYJ (100.0%)
Keilaranta 21
02150 Espoo, FI**

72 Inventor/es:

**EILOS, ISTO;
JOHANSSON, SEBASTIAN;
TOPPINEN, SAMI;
HILTUNEN, ILKKA;
KURKELA, ESA y
SIMELL, PEKKA**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 785 988 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de producción de una composición de hidrocarburo

5 La presente invención se refiere a composiciones de hidrocarburo. En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 que produce composiciones de hidrocarburo, por ejemplo, composiciones de hidrocarburos del tipo que puede usarse en la producción de combustible para motores de combustión.

10 En un reactor Fischer-Tropsch (a continuación también abreviado a reactor FT), el hidrógeno y el monóxido de carbono se hacen reaccionar en presencia de un catalizador de metal de transición, tal como cobalto o hierro, para formar una composición que contiene una amplia gama de hidrocarburos.

15 Normalmente, el efluente de un reactor Fischer-Tropsch comprenderá hidrocarburos que son líquidos o sólidos o semisólidos a temperatura y presión ambiente (estos últimos también llamados "ceras"). Dichos hidrocarburos pueden procesarse según la clase de combustible, por ejemplo gasóleo, composiciones de hidrocarburos o, como alternativa, los hidrocarburos se pueden convertir en composiciones intermedias a partir de las cuales se pueden producir hidrocarburos de clase combustible. Además, el efluente del reactor comprenderá hidrocarburos que son gaseosos a temperatura y presión ambiente. El último tipo de hidrocarburos está representado por metano e
20 hidrocarburos de normalmente 2 a 4 átomos de carbono.

Se han utilizado varias fuentes carbonáceas como materias primas para producir gas de síntesis que contiene hidrógeno y monóxido de carbono (en lo sucesivo denominado gas de síntesis) que se puede alimentar al proceso de FT. Originalmente, el carbón se utilizó como materia prima primaria, pero últimamente también se ha utilizado el
25 gas natural en procesos comerciales. Incluso más recientemente, se han desarrollado varios procesos en los que los materiales biológicos, tales como aceites vegetales, ceras vegetales y otros productos vegetales y partes de plantas o incluso aceites y ceras de origen animal, se gasifican y se procesan para producir una alimentación adecuada. En una estrategia alternativa más, en otras palabras, en el proceso BTL (proceso de biomasa a líquido), se usa como materia prima una biomasa que comprende plantas enteras. El proceso BTL permite el uso de residuos forestales.

30 De manera convencional, un proceso BTL incluye las etapas de pretratamiento de alimentación de biomasa, gasificación de biomasa, enfriamiento y filtración del gas de síntesis crudo, purificación del gas crudo, reacción de desplazamiento para equilibrar la relación H_2/CO , proceso de FT y refinación de productos de FT. Para la gasificación de la biomasa se puede usar vapor de oxígeno (por ejemplo, soplando en la zona de gasificación) para
35 minimizar las sustancias inertes en el gas de síntesis.

En gasificación, se prefiere usar vapor u oxígeno de combinaciones de los mismos soplados en la zona de gasificación para la producción de combustible mediante el proceso FT. Un intervalo de temperaturas típico es de
40 aproximadamente 700 a 950 °C. En estas condiciones, biomasa, tales como materiales lignocelulósicos, producirá un gas que contiene monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno y gas de agua. Además contiene algunos hidrocarburos e impurezas, tales como azufre y oligometales. Mientras que un gasificador que funciona en las condiciones anteriores produce convencionalmente un gas que tiene una relación molar de hidrógeno a monóxido de carbono de aproximadamente 0,5 a 1,4 dependiendo de la materia prima, el reactor Fischer-Tropsch requiere una
45 relación molar más alta de aproximadamente 2:1. Por lo tanto, es necesario aumentar dicha relación en el gas producido en un gasificador convencional.

Para este fin, es posible llevar a cabo la gasificación a una temperatura más alta de, por ejemplo, 950 °C o más. Las
50 temperaturas de gasificación más altas disminuyen los productos secundarios alquitranados grasos en el gas de síntesis bruto, pero pueden causar problemas de sinterización para el gasificador.

Otra opción para reducir los productos secundarios alquitranados en el gas de síntesis crudo es alimentar el gas a un reformador catalítico (véase la solicitud de patente FI20105201) en el que el gas se somete a reacciones térmicas
55 adicionales que dan una mezcla de producto que contiene una porción aumentada de monóxido de carbono. El efluente gaseoso del reformador debe liberarse del dióxido de carbono, agua y venenos catalizadores antes de que puedan usarse como gas de síntesis para una reacción de FT. Adicionalmente, es posible que sea necesario aumentar aún más la relación de monóxido de hidrógeno a carbono.

Es posible lograr el último objetivo sometiendo el gas a una reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS). En la reacción de desplazamiento, el hidrógeno se produce haciendo reaccionar el monóxido de carbono con agua para
60 producir dióxido de carbono e hidrógeno. El documento WO 2009/013233 desvela un procedimiento para producir una composición de hidrocarburo.

La técnica se ve afectada por problemas considerables. Por tanto, los catalizadores utilizados convencionalmente en las reacciones de desplazamiento son notoriamente sensibles a las impurezas del tipo producido por la gasificación
65 de la biomasa. Ejemplos de tales impurezas incluyen hidrosulfuro (H_2S), amoníaco (NH_3), clorhidrato (HCl), cianuro de hidrógeno (HCN) y partículas que actúan como venenos catalizadores y/o inhibidores de reacciones.

Normalmente, en el gas de síntesis crudo hay presente partículas pequeñas que contienen fósforo cristalizado y coque sólido.

5 Generalmente, las impurezas y partículas se acumularán en cualquier reactor de lecho catalítico de desplazamiento e hidrólisis y causarán problemas en términos de corrosión y taponamiento y desactivación de los catalizadores. La concentración de partículas e impurezas y otros venenos catalizadores en la entrada al reactor de desplazamiento, por lo tanto, deben reducirse considerablemente, normalmente por purificación extensa. La reacción de desplazamiento también tendrá que llevarse a cabo a una temperatura bastante alta para limitar el envenenamiento del catalizador.

10 Como catalizador del reactor de desplazamiento, existen dos tipos diferentes de catalizador en el mercado, uno para desplazamiento de gas de muy bajo nivel de azufre, normalmente para menos de un ppm de nivel de sulfuro de hidrógeno para gas de alimentación y otro para alimentaciones de alto nivel de azufre, normalmente para 200 ppm de nivel de sulfuro de hidrógeno en la alimentación. Muchas materias primas de base biológica como residuos de madera tienen un nivel de azufre que rinde a 50 ... 200 ppm de nivel de sulfuro de hidrógeno en el gas de síntesis después de las etapas de gasificación y reforma. Estos niveles de azufre en el gas de síntesis deben purificarse para cumplir con los requisitos de catalizador de desplazamiento de nivel de azufre bajo o se debe añadir sulfuro de hidrógeno adicional para alimentar el gas de desplazamiento de modo que cumpla los requisitos de catalizador de desplazamiento de alto nivel de azufre.

20 Por las razones anteriores, es económicamente difícil llevar a cabo una reacción de desplazamiento eficiente utilizando gas de síntesis bruto a escala industrial.

25 Es un objetivo de la presente invención eliminar al menos una parte de los problemas relacionados con la técnica y proporcionar un procedimiento novedoso para producir composiciones de hidrocarburos mediante gasificación de biomasa y procesamiento Fischer-Tropsch de hidrógeno y monóxido de carbono.

30 La invención se basa en el concepto de usar hidrocarburos gaseosos del reactor Fischer-Tropsch para producir hidrógeno adicional. Estos gases, también conocidos como gases de descarga de la reacción Fischer-Tropsch, están, a todos los efectos prácticos, totalmente libres de impurezas. Esto tiene dos implicaciones importantes: En primer lugar, los gases pueden usarse para la producción de hidrógeno sin purificación previa. En la práctica, los gases se pueden alimentar como tales a, por ejemplo, reacciones de reforma y desplazamiento para producir hidrógeno. En segundo lugar, después de la conversión de hidrógeno, los gases de descarga reciclados se pueden combinar con un gas de síntesis limpio después de la etapa de eliminación de sulfuro de hidrógeno, es decir, un gas de síntesis que se libera de los venenos catalizadores.

35 De manera más específica, la presente invención se define en las reivindicaciones adjuntas.

40 Se obtienen ventajas considerables por medio de la invención. Por tanto, la producción de hidrógeno a partir de los hidrocarburos ligeros reciclados puede realizarse utilizando tecnología bien conocida, tal como reformado y reacción de desplazamiento. Se pueden usar catalizadores y procesos estándar en dichas reacciones, porque el gas no contiene impurezas que inhiban la reacción. La producción de hidrógeno se puede llevar a cabo a temperaturas más bajas que para el gas de síntesis crudo.

45 Al introducir hidrógeno en el gas de síntesis, se incrementará la proporción de hidrógeno a monóxido de carbono y al usar hidrógeno producido con gas de descarga, se mejora la capacidad del proceso. La invención permite un control más exacto y mejorado de la relación de monóxido de hidrógeno a carbono. En comparación con un proceso convencional, en el que no hay reciclaje de gas de descarga desde la zona de reacción de FT al gas de síntesis, la presente invención es más ventajosa en lo que respecta a la economía energética (en términos de consumo de energía para la producción de una unidad de hidrocarburos).

50 El hidrógeno producido se puede alimentar al gas de síntesis producido por gasificación de la biomasa en un punto predeterminado del proceso, preferentemente sin embargo, después de la purificación normal del gas de síntesis con el objetivo de eliminar las impurezas derivadas de la gasificación y antes de alimentar el gas al reactor Fischer-Tropsch. El dióxido de carbono contenido en la corriente de hidrógeno puede eliminarse mediante procesos conocidos *per se* utilizando, por ejemplo, lavado con amina o metanol. En una realización particularmente preferida, el gas purificado obtenido del FT se recicla a la corriente principal de gas de síntesis hasta un punto aguas abajo de la eliminación de impurezas, tales como sulfuro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno, amoníaco, cianuro de hidrógeno y sulfuro de carbonilo y mezclas de los mismos de dicho gas de síntesis. Por esta razón, se mejora la eficiencia total de purificación del proceso, cuando se evalúa en función del volumen del gas de síntesis, y esto significa que las dimensiones de las unidades de purificación se pueden reducir, al igual que la capacidad del compresor de presurización de la corriente principal del gas de síntesis.

65 A continuación, la invención se examinará más de cerca con la ayuda de una descripción detallada con referencia a los dibujos adjuntos, en los que

la figura 1 muestra el esquema de proceso de una primera realización de la invención; y
la figura 2 muestra el esquema de proceso de una segunda realización de la invención.

Como se ha mencionado anteriormente, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir composiciones de hidrocarburos mediante una reacción de Fischer-Tropsch (FT) a partir de un gas de síntesis obtenido por gasificación de biomasa.

El producto FT puede ser un gas o líquido o sólido o semisólido (cera), normalmente la reacción de FT produce una amplia gama de hidrocarburos, algunos de los cuales (hidrocarburos ligeros que tienen de 1 a 4 átomos de carbono) son gaseosos a temperatura y presión ambiente. El resto de los hidrocarburos es líquido o, en particular, sólido o semisólido. Esta parte de la composición de hidrocarburos de la reacción de FT está formada normalmente por hidrocarburos lineales que tienen de 4 a 90 átomos de carbono, en particular aproximadamente de 5 a 60 átomos de carbono. Puede haber algunos hidrocarburos ramificados en el producto. Principalmente, los hidrocarburos están saturados (alcanos) aunque los compuestos insaturados pueden incluirse en una cantidad menor de menos de 10 % molar, en particular menos de aproximadamente 5 % molar. Dependiendo del catalizador utilizado, algunos hidrocarburos oxigenados pueden formarse como impurezas.

En el presente contexto, una realización preferida comprende composiciones líquidas que tienen un número de carbonos de más de 5. Preferentemente, la composición tiene un punto de corte de destilación en el intervalo de aproximadamente 150 a 300 °C, en particular de 180 a 240 °C.

Otra realización preferente comprende ceras e hidrocarburos similares que son sólidos o semisólidos en condiciones ambientales (temperatura y presión). Los hidrocarburos sólidos o semisólidos son particularmente adecuados para la producción de combustibles para motores de combustión.

Los hidrocarburos pueden procesarse adicionalmente como se explicará a continuación.

La producción de hidrocarburos del tipo anterior adecuados para aplicaciones de biocombustibles (después de un posible procesamiento posterior) a partir de residuos de madera y de las corrientes de residuos de la industria de pulpa/papel o turba y materias primas de biomasa similares requiere varios subprocesos:

- secado de materia prima;
- producción de oxígeno;
- gasificación de biomaterial a gas de síntesis crudo;
- enfriamiento y filtrado de gas de síntesis;
- reformado/craqueo de alquitrán;
- producción de hidrógeno adicional para lograr la proporción requerida de hidrógeno/monóxido de carbono (reacción de desplazamiento);
- purificación de gas de síntesis para los requisitos del proceso de Fischer-Tropsch;
- realización del proceso de Fischer-Tropsch;
- manipulación y reciclaje del gas de descarga de Fischer-Tropsch;
- estabilización del producto de Fischer-Tropsch estabilización y fraccionamiento; y
- procesamiento adicional de la cera de Fischer-Tropsch a biocombustible.

En la primera etapa del proceso, una materia prima orgánica se gasifica en presencia de oxígeno para producir un gas que contiene monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno e hidrocarburos posiblemente junto con componentes inertes. La materia prima orgánica o materia prima del proceso es, preferentemente, un material compuesto de materia biológica, es decir, de una materia de origen vegetal o animal. En el presente contexto, el término "biomasa" se utilizará para designar cualquier materia prima.

Una característica típica de los materiales de materia prima del presente proceso es que contienen carbono, en particular superior al 20 %, preferentemente superior a aproximadamente el 30 %, ventajosamente, superior a aproximadamente el 40 % por materia seca. La materia prima de biomasa se selecciona, preferentemente, de plantas anuales o perennes y partes y residuos de las mismas, tales como madera, astillas y partículas de madera (aserrín, etc.), residuos y aclareos forestales; residuos agrícolas, tal como paja, aclareamientos de la aceituna; cultivos energéticos, tal como sauce, heno energético, *Miscanthus*; y turba. Sin embargo, también es posible utilizar diversos materiales de desecho, tales como combustible derivado de desechos (RDF); residuos de aserraderos, madera contrachapada, muebles y otros residuos mecánicos forestales; y lodos de residuos (incluidos los residuos industriales y municipales). Además de tales materiales de origen vegetal, también se pueden utilizar diversos productos animales, tales como grasas y ceras.

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 750 a 950 °C. El lecho circulante está formado por un material de lecho granular o particulado, tales como aluminosilicato (por ejemplo, arena) o un material inorgánico similar. La biomasa se muele o tritura, preferentemente, hasta un tamaño promedio de partículas o gránulos de menos de aproximadamente 5 cm, preferentemente, de menos de

aproximadamente 2 cm, antes de la gasificación. Normalmente se alimenta al reactor con un contenido de humedad de menos del 25 % en peso, preferentemente al 15 % en peso o menos. La gasificación puede promoverse alimentando vapor, aire u oxígeno en el reactor, obteniéndose resultados particularmente ventajosos con oxígeno y oxígeno en combinación con vapor.

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

10 Mediante gasificación, se produce un gas que contiene monóxido de carbono, hidrógeno y dióxido de carbono como componentes principales junto con algo de metano y otros hidrocarburos ligeros y agua o vapor. El gas se recupera. Puede usarse en el proceso de Fischer-Tropsch para producir hidrocarburos haciendo reaccionar monóxido de carbono con hidrógeno en presencia de un catalizador para convertir al menos una parte significativa del monóxido de carbono e hidrógeno contenido en el gas en una composición de hidrocarburos que contiene hidrocarburos de C₄-C₉₀. La composición de hidrocarburos así obtenida se recupera y se somete a procesamiento adicional.

15 En una realización, la presente invención comprende una combinación de gasificación de baja a moderada temperatura seguida de reformado catalítico.

20 En una alternativa de la realización anterior, la gasificación se lleva a cabo a una primera temperatura y el reformado a una segunda temperatura, que es más alta que la primera temperatura. Por ejemplo, el reformado puede llevarse a cabo en un reformador de lecho catalítico a una temperatura superior a 850 °C, preferentemente a aproximadamente 900 - 1200 °C. La gasificación se lleva a cabo normalmente a de 750 a 950 °C.

25 Otra realización comprende gasificación a alta temperatura. Por ejemplo, tal realización puede comprender las etapas de

- 30
- gasificación de la materia prima en presencia de oxígeno a una temperatura superior a 1000 °C para producir un gas que contenga monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno e hidrocarburos posiblemente junto con componentes inertes; y
 - aumentar aún más la relación de hidrógeno a monóxido de carbono del efluente gaseoso a un valor de aproximadamente 2.

35 El gas de síntesis gasificado y reformado que emana de la gasificación y la reforma (en lo sucesivo también "gas de síntesis crudo") contiene varios venenos catalizadores y pequeñas partículas sólidas de coque y fósforo cristalizado. El "gas de síntesis crudo" también contiene compuestos de azufre y nitrógeno como hidrosulfuro (H₂S), amoníaco (NH₃), cianuro de hidrógeno (HCN) e hidrocloreuro (HCl) junto con las partículas y restos de otras impurezas. Estas impurezas se acumularán en cualquier reactor de lecho de catalizador de hidrólisis y de desplazamiento pueden causar problemas en términos de corrosión y taponamiento, desactivación o inhibidores de los catalizadores. Por lo tanto, el gas de síntesis crudo debe someterse a purificación, que comprende eliminar al menos una parte esencial de las impurezas para producir un gas de síntesis purificado, en el siguiente "gas de síntesis limpio".

40 Según una realización de la presente invención, el efluente gaseoso extraído del reformador ("gas de síntesis crudo") se somete a purificación en un depurador de agua. La purificación puede comprender las etapas de:

- 45
- enfriar el efluente gaseoso a una temperatura inferior a 500 °C; y
 - lavar el efluente gaseoso en un depurador de agua a una presión de 80 kPa a 4.000 kPa utilizando agua a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 30 a 80 °C, en particular de 40 a 60 °C para eliminar el amoníaco (NH₃) y el clorhidrato (HCl), y las partículas.
- 50

El depurador puede funcionar como una lavadora de contracorriente introduciendo el gas del reformador en la parte inferior del depurador y alimentando agua desde la parte superior del depurador.

55 Como resultado se obtiene un gas de síntesis limpio. Este gas de síntesis puede purificarse aún más para eliminar otros componentes, tal sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono, antes de alimentar a un reactor FT. Cabe destacar que, la relación de hidrógeno a monóxido de carbono debe ajustarse al nivel requerido por la síntesis FT: En un reactor de gasificación convencional, se produce un gas producto que presenta una relación molar de hidrógeno a monóxido de carbono de 0,5 a 1,7. En particular, la gasificación de una madera, planta anual o materia prima de la turba, tras la gasificación en presencia de gas oxígeno, producirá un gas producto en el que la relación molar de hidrógeno a monóxido de carbono es de aproximadamente 0,8 a 1,4. En la práctica, la relación molar de monóxido de hidrógeno a carbono necesita elevarse a aproximadamente 2 antes de la reacción de Fischer-Tropsch.

60 Por este motivo, existe la necesidad de una etapa separada en la que se incremente la relación, llevándose a cabo dicha etapa a más tardar inmediatamente antes o incluso simultáneamente con la reacción de Fischer-Tropsch.

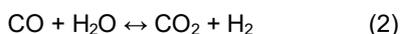
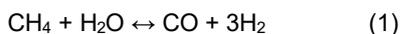
65

En la presente invención, se añade gas hidrógeno al gas de síntesis sin sulfuro de hidrógeno. Con este fin, desde el reactor Fischer-Tropsch, el gas de descarga que comprende hidrocarburos que son gaseosos a temperatura y presión ambiente (en lo sucesivo también "hidrocarburos ligeros") se extrae y se recupera por separado y se usan para la producción de hidrógeno. Al menos una parte, preferentemente, todo el gas de hidrógeno así obtenido se alimenta luego al gas de síntesis limpio, por lo que se incrementa la relación de hidrógeno a monóxido de carbono del gas de síntesis limpio.

Los hidrocarburos del gas de descarga del reactor Fischer-Tropsch comprenden normalmente hidrocarburos de C₁ a C₄ lineales o ramificados, saturados o insaturados, en particular hidrocarburos de C a C₄ saturados, tal como metano.

El gas hidrógeno se produce sometiendo los hidrocarburos del gas de descarga a al menos una reacción de reformado y al menos a una reacción de desplazamiento, llevándose a cabo dichas reacciones en el orden indicado en una cascada.

En el reformador, tiene lugar la reacción 1 y en el reactor de desplazamiento, tiene lugar la reacción 2:



Mediante las reacciones de reformado y desplazamiento, por lo tanto, el metano y otros hidrocarburos ligeros se convierten primero en hidrógeno y monóxido de carbono por reacción de metano con vapor (reacción 1) y luego se produce más hidrógeno a partir del monóxido de carbono haciéndolo reaccionar con vapor para producir dióxido de carbono e hidrógeno (reacción 2). La reforma también se puede llevar a cabo en presencia de oxígeno.

Como será evidente, simplemente sometiendo la fuente de metano y otros hidrocarburos ligeros a reforma, se obtiene una mezcla de producto que tiene una relación molar de hidrógeno a monóxido de carbono de 3:1. Esto puede ser suficiente para elevar el flujo de la relación hidrógeno/monóxido de carbono del gas de síntesis producido por la gasificación de biomasa a un valor en el intervalo de 2. La mezcla del producto de hidrógeno y monóxido de carbono es interesante también porque el monóxido de carbono es uno de los componentes esenciales de la alimentación de FT.

Al someter el efluente de reformado a una reacción de desplazamiento, se obtiene más hidrógeno junto con dióxido de carbono.

En la reforma (1), el metano se oxida parcialmente por una reacción exotérmica. La temperatura de la reacción es de aproximadamente 800 a 950 °C y la presión de aproximadamente 5 a 100 bar (abs). Normalmente se usa un catalizador metálico, tal como un catalizador de metal de transición o noble.

La reacción de desplazamiento (2) se lleva a cabo normalmente a una temperatura generalmente en el intervalo de aproximadamente 150 a 400 °C y a una presión de aproximadamente 1,5 a 10 bar (abs.). En particular, la reacción de desplazamiento puede llevarse a cabo en dos etapas, comprendiendo una primera reacción de desplazamiento a alta temperatura de aproximadamente 350 °C y una segunda reacción de desplazamiento a baja temperatura a una temperatura de aproximadamente 180 a 220 °C. Los catalizadores adecuados son diversos catalizadores de óxido metálico, tales como óxidos de metales de transición y sus mezclas en soportes, incluyendo óxido de hierro, óxido de cromo y óxido de cinc.

De acuerdo con una realización preferida, al menos una parte, preferentemente una mayoría, basada en el volumen, de los hidrocarburos gaseosos (ligeros) retirados del reactor Fischer-Tropsch se recicla desde dicho reactor al gas de síntesis a través de la etapa o etapas de procesamiento en las que los hidrocarburos ligeros, principalmente metano, se convierten en hidrógeno.

En general, utilizando el gas de descarga del FT, es posible complementar el contenido de hidrógeno del gas de síntesis limpio para alcanzar la relación deseada H₂/CO de aproximadamente 2. Cuando es necesario, es, sin embargo, posible complementar las reacciones de reformado y desplazamiento con la alimentación de hidrocarburos ligeros externos, en particular hidrocarburos de C₁ a C₄. El término hidrocarburos "externos" se refiere a los hidrocarburos que no se generan en la reacción de Fischer-Tropsch en cuestión (pero que pueden provenir de otro proceso de FT o de cualquier otra fuente).

Por razones prácticas, es ventajoso alimentar los hidrocarburos ligeros externos en el reciclaje de gas de descarga antes de la producción de hidrógeno, es decir, incorporar los HC externos al gas de escape antes de que se introduzca en el reformador. En consecuencia, en una realización particularmente preferida, metano, por ejemplo, en forma de gas natural o derivado de este, se alimenta al gas de descarga rico en metano que se recicla al gas de síntesis limpio antes de que los hidrocarburos se sometan a reformado y desplazamiento.

La relación de metano externo al metano presente en el gas reciclado puede ser, basada en el volumen, por ejemplo

de 1:100 a 100:1, en particular de 1:50 a 50:1, por ejemplo de aproximadamente 1:20 a 20:1.

Dado que el gas hidrógeno se produce por una reacción de desplazamiento, se genera algo de dióxido de carbono. Por tanto, el gas hidrógeno introducido en el gas limpio aumenta el contenido de dióxido de carbono del gas limpio.

5 Antes del reactor de FT, la concentración de dióxido de carbono debe reducirse a un nivel razonablemente bajo, normalmente por debajo del 3 % molar. Por lo tanto, se elimina significativamente todo el dióxido de carbono contenido en el gas antes de alimentarlo al reactor e Fischer-Tropsch.

10 Por lo tanto, después de la introducción del hidrógeno producido a partir de los hidrocarburos ligeros del gas de descarga, opcionalmente complementado con metano externo, etc., el gas de síntesis limpio modificado debe someterse a una etapa de tratamiento de gases en el que se elimina el dióxido de carbono del gas de síntesis.

15 El dióxido de carbono se puede extraer del gas en un punto aguas abajo de cualquier proceso de lavado de gas dispuesto antes del reactor Fischer-Tropsch. Los procesos de lavado de gas típicos incluyen unidades de lavado, reactores de hidrolización, unidades para eliminar agua y sulfuro de hidrógeno y purgar lechos para otras impurezas, tales como HCl y compuestos carbonílicos.

20 Hay varios medios disponibles para separar y eliminar el dióxido de carbono de las corrientes de gas que contienen dióxido de carbono. Por tanto, el dióxido de carbono puede separarse del gas, por ejemplo, mediante membrana, por absorción de oscilación de presión (PSA) o por lavado con un líquido, por ejemplo, metanol o amina, capaz de absorber dióxido de carbono.

25 De manera convencional, las unidades de lavado de metanol o amina son caras y se reemplazan, preferentemente, por unidades de membrana o unidades de absorción de oscilación de presión para eliminar y recuperar dióxido de carbono.

30 Hay varias masas de PSA que son selectivas para CO, hidrógeno y agua. Los tamices moleculares para la absorción de CO comprenden, por ejemplo, silicatos de aluminio y metales alcalinotérreos. Para adsorber agua, se usan habitualmente diversos compuestos de alúmina (véase, por ejemplo, la patente de los Estados Unidos N.º 5 604 047). El gas de alimentación de la unidad de PSA contiene hidrógeno, dióxido de carbono y monóxido de carbono. La temperatura del gas, aproximadamente 40 °C y el nivel de presión son adecuados para los absorbentes de PSA.

35 Otra opción es separar el dióxido de carbono con una membrana selectiva del efluente gaseoso de la unidad anterior. Las membranas selectivas de tipo polimérico basadas en poliaminas y poliimidadas están disponibles comercialmente para la separación selectiva de dióxido de carbono del gas de síntesis.

40 El dióxido de carbono recuperado puede usarse para formar monóxido de carbono. De acuerdo con una realización, al menos una parte del dióxido de carbono se usa para formar monóxido de carbono mediante una reacción invertida de desplazamiento de gas de agua mediante el uso de hidrógeno externo.

45 La reacción invertida de desplazamiento de gas de agua se puede llevar a cabo a una temperatura generalmente en el intervalo de aproximadamente 500 a 1.000 °C. En particular, la reacción invertida de desplazamiento de gas de agua se puede llevar a cabo a una temperatura de aproximadamente 700 a 900 °C. Tales condiciones favorecerán la reacción del dióxido de carbono e hidrógeno para producir monóxido de carbono y agua. Las reacciones son endotérmicas, lo que significa que la temperatura de un reactor adiabático caerá con aproximadamente 130 °C durante la operación. Los catalizadores adecuados son al menos catalizadores metálicos de hierro y níquel.

50 Antes del reactor FT, preferentemente todavía hay al menos algunos lechos de protección para eliminar metales y sulfuro de hidrógeno.

Según una realización preferente de la invención, la presión del gas de síntesis aumenta a la presión de la reacción de Fischer-Tropsch inmediatamente antes, durante o después de la etapa de tratamiento de gas.

55 La reacción FT producirá hidrocarburos en un amplio intervalo de C₁ a C₉₉. Los hidrocarburos ligeros se retiran y se usan como se ha explicado anteriormente. Los hidrocarburos más pesados se convierten en componentes útiles de combustible.

60 En el caso de ceras e hidrocarburos similares que sean sólidos o semisólidos a temperatura ambiente y, generalmente, también en el caso de hidrocarburos de alto peso molecular, la composición de hidrocarburos de Fischer-Tropsch se procesa, preferentemente, adicionalmente, por hidrogenación con gas hidrógeno a una temperatura aumentada en presencia de un catalizador para producir una composición de hidrocarburos adecuada como un hidrocarburo de clase diésel o como una composición a partir de la cual se puede producir dicho hidrocarburo. Normalmente, la hidrogenación con gas hidrógeno se realiza a una temperatura de aproximadamente 300 °C en un reactor de lecho fijo. El catalizador es normalmente un catalizador metálico soportado o no soportado, por ejemplo, níquel sobre carbono.

En conclusión, y según la descripción anterior, una realización particularmente interesante de la invención comprende las siguientes etapas:

- 5 - gasificar la materia prima en presencia de oxígeno para producir un gas que contenga monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno e hidrocarburos posiblemente junto con componentes inertes;
- alimentar el gas obtenido por gasificación de la materia prima en un reformador;
- reformar el gas en presencia de oxígeno a una temperatura superior a 850 °C 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;
- 10 - retirar el efluente gaseoso de una salida del reformador;
- enfriar el efluente gaseoso a una temperatura inferior a 500 °C;
- lavar el efluente gaseoso en un depurador de agua a una presión de 80 kPa a 4.000 kPa utilizando agua a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 30 a 80 °C, en particular de 40 a 60 °C para eliminar el amoníaco (NH₃), el ácido clorhídrico (HCl) y las partículas;
- 15 - opcionalmente, eliminar adicionalmente el sulfuro de hidrógeno (H₂S) y el dióxido de carbono (CO₂) en un proceso de una o dos etapas (véase la solicitud de patente en trámite con la presente n.º EP 111537049);
- aumentar aún más la relación de hidrógeno a monóxido de carbono del efluente gaseoso a un valor de aproximadamente 2 mediante la introducción de hidrógeno, producido como se desvela en el presente documento, en la corriente de gas.

20

A continuación, la invención se aclarará con la ayuda de los dibujos adjuntos.

La figura 1 muestra una realización del proceso básico de la presente invención.

- 25 El número de referencia 1 representa una serie de etapas de procesamiento aguas arriba que incluyen el pretratamiento opcional de la materia prima, por ejemplo, molienda y secado, gasificación, enfriamiento y filtrado de gas de síntesis crudo, y purificación de gas crudo, por ejemplo, mediante reformado para eliminar alquitranes. La relación molar de hidrógeno a monóxido de carbono del gas de síntesis después de estas operaciones es de aproximadamente 1,5.

30

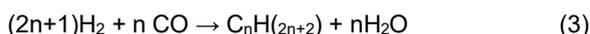
El gasificador puede ser de cualquier tipo convencional, normalmente, un reactor de lecho circulante en el que la biomasa se quema a temperatura incrementada en presencia de oxígeno.

- 35 El reformador es, normalmente, un reformador catalítico que puede funcionar a una temperatura de hasta aproximadamente 1.000 °C. El reformador puede ser, por ejemplo, un reactor catalítico con lechos de catalizador sólidos y provisto de alimentación para oxígeno u otros gases para mejorar las reacciones de reformado.

- 40 La tarea del reformador es liberar gas alimentado al reformador a partir de compuestos alquitranados y aumentar la relación de monóxido de hidrógeno a carbono. El efluente de la unidad 1 normalmente contiene hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, agua y metano (de 2 a 4 % en volumen).

- 45 El número de referencia 2 representa una unidad en la que la relación de hidrógeno a monóxido de carbono aumenta desde el valor posterior al reformador de aproximadamente 1,5 a 2. En la presente invención, la relación se aumenta al introducir gas hidrógeno. Sin embargo, dado que el gas hidrógeno contenido en las reacciones de reformado y desplazamiento (los números de referencia 4 y 5) del gas de descarga del reactor 3 de FT, la concentración de dióxido de carbono aumenta algo. Por lo tanto, el gas de síntesis tiene que ser sometido a la eliminación de dióxido de carbono al mismo tiempo.

- 50 El gas de síntesis así obtenido como un efluente de la unidad 2 contiene hidrógeno, monóxido de carbono y algo de metano. El gas de síntesis se alimenta a un reactor 3 de Fischer-Tropsch, en el que los hidrocarburos se producen mediante la reacción 3:



- 55 en la que n representa un número entero de 1 a 99

En el reactor FT tiene lugar una serie de reacciones químicas. La reacción particularmente útil da lugar a alcanos. El reactor 3 de FT generalmente funciona a una temperatura de aproximadamente 150 a 300 °C

- 60 El efluente se divide en al menos tres corrientes, a saber, una fracción semisólida/sólida que contiene cera de hidrocarburos, una corriente líquida que contiene hidrocarburos de las fracciones de gasolina y una fracción ligera que contiene CH₄ (metano) junto con otros hidrocarburos de C₂ a C₄.

- 65 Considerando que las fracciones sólidas/semisólidas y líquidas se llevan a un procesamiento posterior para producir combustibles, la fracción ligera se recicla al proceso de FT. La figura 1 proporciona los números de referencia 4 y 5 para las reacciones de reformado 4 y desplazamiento 5 empleadas para producir hidrógeno. Como lo sugiere la

línea discontinua, se puede alimentar metano adicional en el reformado 4. En las unidades 4 y 5 se produce un flujo de gas que contiene hidrógeno y dióxido de carbono; el flujo de gas se conduce a la unidad 2, como se ha explicado anteriormente.

5 La figura 2 muestra una realización del proceso modificado de la presente invención.

10 Como en el caso del proceso de acuerdo con la figura 1, el primer número de referencia (en este caso, n.º 11) representa una serie de etapas de procesamiento aguas arriba, incluido el pretratamiento opcional de la materia prima, por ejemplo, molienda y secado, gasificación, enfriamiento y filtrado de gas de síntesis, y purificación del gas
10 crudo. por ejemplo, reformando para eliminar los alquitranes. La relación molar de hidrógeno a monóxido de carbono del gas de síntesis después de estas operaciones es de aproximadamente 1,5.

15 El gas de síntesis gasificado y reformado que emana de la unidad de gasificador/reformador 11 también contiene hidrosulfuro (H_2S), amoníaco (NH_3), clorhidrato (HCl), cianuro de hidrógeno (HCN) y partículas. Estas impurezas y partículas se acumularán en cualquier reactor de lecho de catalizador de desplazamiento y de hidrólisis y pueden causar problemas en términos de corrosión y taponamiento y desactivación de los catalizadores.

20 Por lo tanto, el gas de síntesis del gasificador/reformador 11 se someterá a una etapa de purificación 12 mejorada de acuerdo con una realización preferida. De acuerdo con la presente realización, el gas de síntesis que emana de la unidad 11 se enfría a una temperatura inferior a $300\text{ }^\circ C$ en el depurador 12 y se lava en un depurador de agua a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 30 a $80\text{ }^\circ C$, en particular de 40 a $60\text{ }^\circ C$, y a una presión de 80 kPa a 4.000 kPa . Las condiciones reales se seleccionarán en función de las condiciones de funcionamiento, en particular sobre la presión, del gasificador y reformador 11. En una realización particularmente preferida, el gas de síntesis se
25 somete a lavado a contracorriente. Por tanto, el gas se puede alimentar desde la parte inferior del depurador y el agua se alimenta desde la parte superior del depurador, utilizando la práctica normal de lavado de gases.

30 Con la ayuda de una operación de lavado de gas del tipo anterior, las partículas pequeñas se pueden eliminar prácticamente por completo y otros venenos catalizadores, tales como amoníaco e hidrocloreuro, sin quitar los componentes de gas principales deseados, CO y H_2 .

Una ventaja particular de esta realización es que el depurador también proporciona una alimentación óptima para que se necesite un posible compresor en caso de bajas presiones de funcionamiento del gasificador y el reformador.

35 El número de referencia 13 se refiere a una unidad para eliminar el dióxido de carbono de la corriente de gas.

De otro modo, la realización de la figura 2 corresponde a la de la figura 1. Se utilizan los siguientes números: 14 - reactor FT, 15 - reformador de metano y 16 reactor de desplazamiento para el efluente del reformador 15.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de producción de una composición de hidrocarburo, que comprende las etapas de

- 5 - proporcionar una materia prima de biomasa;
 - gasificar la materia prima mediante gasificación soplada con oxígeno para producir un gas de síntesis crudo que contenga monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno, hidrocarburos e impurezas gaseosas y en forma de partículas, teniendo dicho gas de síntesis crudo una relación de hidrógeno a monóxido de carbono de aproximadamente 0,5 a 1,7;
 10 - eliminar al menos una parte esencial de las impurezas para producir un gas de síntesis limpio;
 - alimentar el gas de síntesis limpio a un reactor Fischer-Tropsch;
 - convertir en el reactor Fischer-Tropsch al menos una parte significativa del monóxido de carbono y el hidrógeno contenido en el gas de síntesis en una composición de hidrocarburos que contenga hidrocarburos de C₄-C₉₀;
 15 - recuperar del reactor Fischer-Tropsch una composición de hidrocarburos que contiene principalmente hidrocarburos que son sólidos o semisólidos a temperatura y presión ambiente;

en el que la relación de hidrógeno a monóxido de carbono del gas de síntesis se eleva a aproximadamente 2,0 a más tardar cuando el gas de síntesis se alimenta al reactor Fischer-Tropsch,
caracterizado por la combinación de

- 20 - recuperar por separado del reactor Fischer-Tropsch un gas de descarga que comprende hidrocarburos que son gaseosos a temperatura y presión ambiente;
 - producir hidrógeno a partir de los hidrocarburos gaseosos de dicho gas de descarga sometiendo dichos hidrocarburos a al menos una reacción de reformado y al menos a una reacción de desplazamiento de gas de
 25 agua, llevándose a cabo dichas reacciones en una cascada en el orden indicado; y
 - alimentar al menos una parte del gas de hidrógeno producido a partir del gas de descarga reciclado en el gas de síntesis limpio para aumentar la relación de hidrógeno a monóxido de carbono de dicho gas de síntesis limpio.

2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el gas de hidrógeno producido a partir de dichos hidrocarburos se introduce en el gas de síntesis antes de una etapa de tratamiento de gas en la que se elimina el dióxido de carbono del gas de síntesis.

3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el dióxido de carbono se separa del gas de síntesis por filtración de membrana, por absorción por oscilación de presión o por lavado con un líquido, tal como metanol, capaz de absorber dióxido de carbono.

4. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 2 o 3, en el que significativamente todo el dióxido de carbono contenido en el gas se elimina antes de que se alimente al reactor Fischer-Tropsch.

5. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en el que la presión del gas de síntesis aumenta a la presión de la reacción de Fischer-Tropsch inmediatamente antes, durante o después de la etapa de tratamiento de gas.

6. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dichos hidrocarburos del gas de descarga del reactor Fischer-Tropsch comprenden hidrocarburos de C₁ a C₄ lineales o ramificados, saturados o insaturados, en particular hidrocarburos de C₁ a C₄ saturados, tal como metano.

7. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos una parte, preferentemente una mayoría, basada en el volumen, de los hidrocarburos gaseosos recuperados se recicla del reactor Fischer-Tropsch al gas de síntesis a través de al menos una etapa en el que los hidrocarburos ligeros, principalmente metano, se convierten en hidrógeno.

8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que los hidrocarburos ligeros externos, en particular los hidrocarburos de C₁ a C₄, tales como metano, se alimentan a los hidrocarburos gaseosos recuperados que se reciclan al gas de síntesis antes de que los hidrocarburos se sometan a una etapa para convertir los hidrocarburos ligeros en hidrógeno.

9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la relación de metano externo al metano presente en el gas reciclado es, basada en el volumen, de 1:100 a 100:1, en particular de 1:50 a 50:1, por ejemplo de aproximadamente 1:20 a 20:1.

10. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende las etapas de gasificar la materia prima en presencia de oxígeno para producir un gas que contiene monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno e hidrocarburos posiblemente junto con componentes inertes;

- 65 - alimentar el gas obtenido por gasificación de la materia prima en un reformador;

ES 2 785 988 T3

- reformar el gas en presencia de oxígeno a una temperatura superior a 850 °C 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 1,7;
- retirar el efluente gaseoso de una salida del reformador;
- enfriar el efluente gaseoso a una temperatura inferior a 500 °C;
- 5 - lavar el efluente gaseoso en un depurador de agua a una presión de 80 kPa a 4.000 kPa utilizando agua a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 30 a 80 °C, en particular de 40 a 60 °C para eliminar el amoníaco (NH₃), el hidrócloruro (HCl) y las partículas;
- eliminar adicionalmente el sulfuro de hidrógeno (H₂S) y el dióxido de carbono (CO₂) en un proceso de una etapa o dos etapas; y
- 10 - aumentar adicionalmente la relación de hidrógeno a monóxido de carbono del efluente gaseoso a un valor de aproximadamente 2 mediante la introducción de hidrógeno en el mismo.

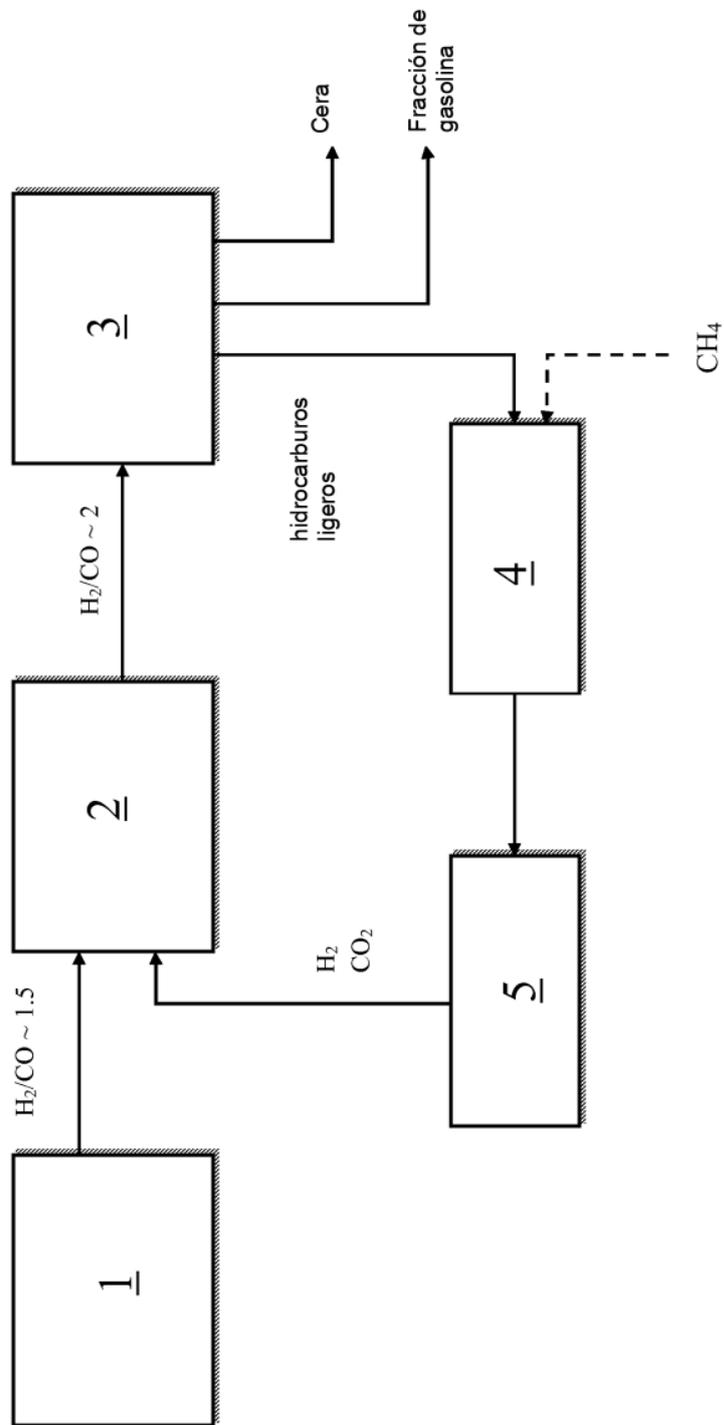


Fig. 1

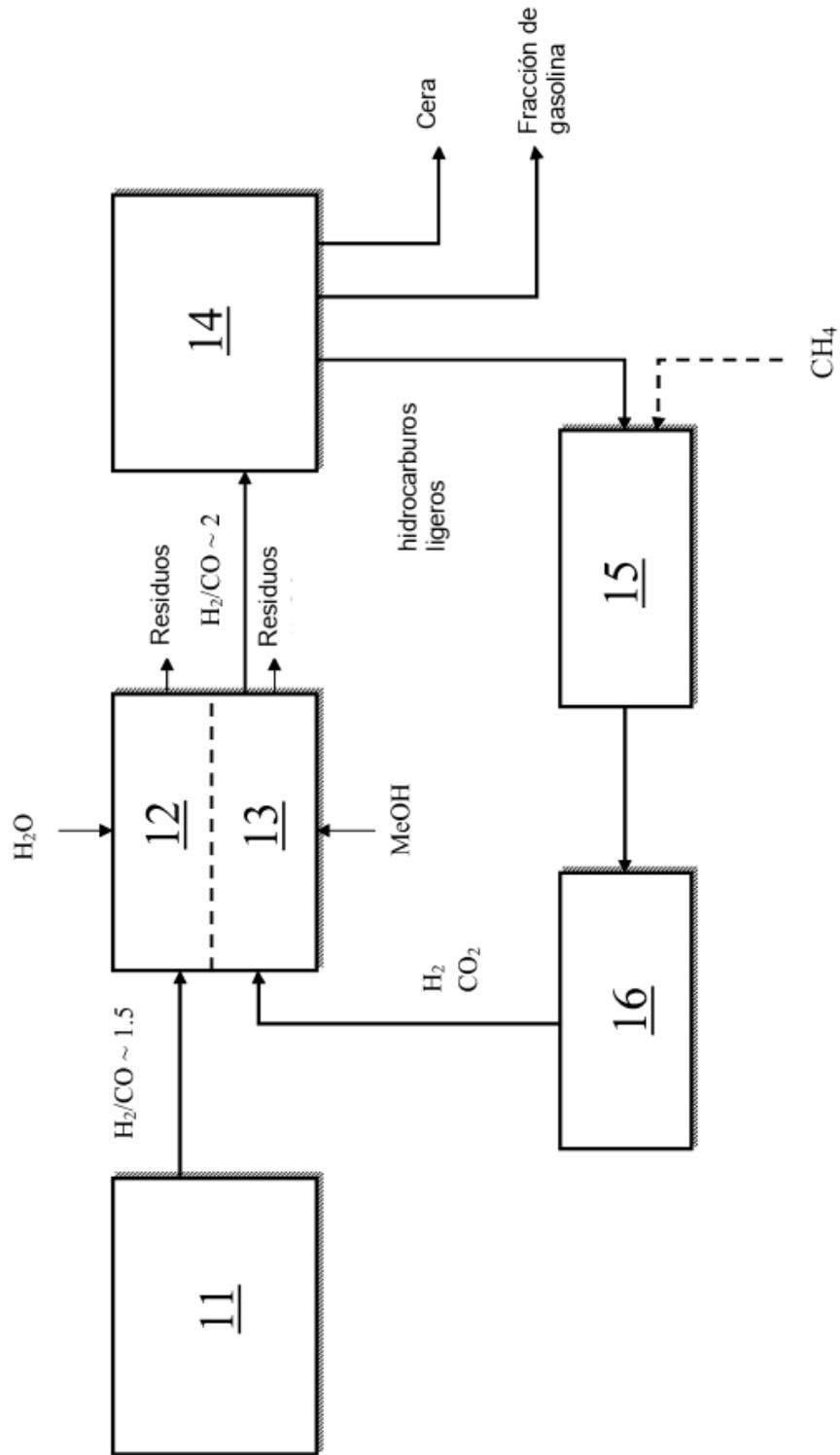


Fig. 2