



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 312 832**

51 Int. Cl.:
C01B 3/26 (2006.01)
D01F 9/127 (2006.01)
D01F 9/133 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03778504 .5**
96 Fecha de presentación : **21.11.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1694599**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.08.2006**

54 Título: **Método de conversión de hidrocarburos.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2009

73 Titular/es: **StatoilHydro ASA**
4035 Stavanger, NO

72 Inventor/es: **Edwin, Emil;**
Arnesen, Tore;
Aaser, Knut-Ivar;
Rytter, Erling y
Johansen, Johan, Arnold

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 312 832 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).

ES 2 312 832 T3

DESCRIPCIÓN

Método de conversión de hidrocarburos.

5 Esta invención se refiere a un procedimiento para la conversión de hidrocarburos en un producto que no daña el medioambiente, en particular en carbón, más en particular nanofibras de carbono (CNF) que comprenden carbón, conocidas también como carbón filamentosos o fibrillas de carbón.

10 Las emisiones de CO₂ a la atmósfera causadas por la combustión de hidrocarburos tales como el gas natural, en los últimos años se han convertido en un problema medioambiental bastante importante. Por lo tanto, se han aplicado muchos recursos al desarrollo de métodos y dispositivos para la conversión en energía de hidrocarburos tales como el gas natural, en los que las emisiones de CO₂ a la atmósfera se puedan evitar o al menos reducir significativamente.

15 En la extracción de hidrocarburos de los depósitos subterráneos, es frecuente el caso en el que los hidrocarburos líquidos son el producto deseado y los hidrocarburos gaseosos, en particular hidrocarburos C₁₋₃ y en particular el metano, se extraen en cantidades grandes no deseables. Una solución ha sido devolver los gases a los depósitos subterráneos, sin embargo, esto es caro. Otra solución ha sido simplemente quemar los gases no deseados: sin embargo, esto genera dióxido de carbono que no es deseable desde el punto de vista medioambiental.

20 La conversión en energía de hidrocarburos normalmente incluye la combustión que produce agua y CO₂. La emisión de CO₂ se puede reducir separando la emisión en una fracción rica en CO₂, que es depositada, por ejemplo, mediante inyección en un campo petrolífero, y una fracción pobre en CO₂ que se descarga a la atmósfera. El equipo necesario es incómodo y caro, y normalmente sólo es adecuado para instalaciones grandes.

25 Se sabe desde hace tiempo que la interacción de hidrocarburo gaseoso y superficies metálicas puede dar lugar a deshidrogenación y al crecimiento de "filamentos" de carbón sobre la superficie de metal. Más recientemente, se ha encontrado que dichos filamentos de carbón, que son fibras de carbón que tienen un diámetro de aproximadamente 3 a 100 nm y una longitud de aproximadamente 0,1 a 1000 µm, tienen propiedades interesantes y potencialmente útiles, p. ej., la capacidad de actuar como depósitos para almacenar hidrógeno (véase, por ejemplo, Chambers *et al.*, en *J. Phys. Chem. B* 102: 4253-4256 (1998) y Fan *et al.* en *Carbon* 37: 1649-1652 (1999)).

30 Sin embargo, dicha conversión de hidrocarburo en hidrógeno y carbón es endotérmica y no se ha propuesto como medio de eliminación de hidrocarburos o un medio de generar energía.

35 Los autores de la invención ahora se han dado cuenta de que usando dicha reacción de deshidrogenación el hidrocarburo gaseoso se puede convertir en un producto valioso en el comercio y fácilmente transportable, en concreto el carbón, sin ninguna producción significativa de emisiones de CO₂.

40 Así, vista desde un aspecto, la invención proporciona un método para la conversión en carbón de hidrocarburos gaseosos extraídos de una depósito natural de hidrocarburos, cuyo método comprende poner en contacto dicho hidrocarburo gaseoso a una temperatura elevada en un reactor con un catalizador capaz de convertir dicho hidrocarburo en carbón e hidrógeno; separar el hidrógeno producido del hidrocarburo sin convertir; quemar dicho hidrógeno para generar energía; y usar la energía generada para calentar dicho reactor o un flujo de hidrocarburo gaseoso al mismo, o calentar o alimentar un equipo que consume calor o energía eléctrica.

45 Visto desde otro aspecto, esta invención proporciona un equipo para convertir hidrocarburo gaseoso en carbón, comprendiendo dicho equipo un recipiente de reactor que tiene una válvula de entrada de gas y una válvula de salida de gas;

50 un separador para separar el hidrógeno de un gas que contiene hidrocarburo e hidrógeno;

un conducto de gas desde dicha válvula de salida de gas a dicho separador;

55 una cámara de combustión dispuesta para quemar hidrógeno de dicho separador para generar energía; y

un transferidor de energía dispuesto para transferir energía de dicha cámara de combustión a dicho recipiente del reactor (p. ej., calentando el recipiente del reactor directamente o calentando el flujo de gas a dicha válvula de entrada) o a un equipo adicional que consume calor o energía eléctrica.

60 El equipo adicional que consume calor o energía eléctrica puede ser cualquier equipo que requiera dicha entrada, p. ej., un generador de electricidad o un equipo de calentamiento de aire o agua, por ejemplo, un sistema de calefacción central.

65 Aunque el hidrógeno se separa del hidrocarburo gaseoso no convertido, de modo que el producto de su combustión no tiene esencialmente dióxido de carbono, la separación sólo puede ser parcial y da como resultado una disminución más que una eliminación total de la emisión de CO₂.

ES 2 312 832 T3

El hidrógeno separado normalmente contiene no más de 30% en moles de hidrocarburo, especialmente no más de 10% en moles, particularmente no más de 5% en moles, más particularmente no más de 1% en moles.

5 Este hidrógeno separado, al menos en parte, preferiblemente se quema para proporcionar calor al reactor. Esto puede ser directa o indirectamente o ambos, p. ej. usando el vapor de la combustión en un intercambio de calor y/o para impulsar un generador de energía eléctrica, cuya salida se puede usar para calentar el reactor o la entrada de gas al mismo. Normalmente, el hidrógeno se quemará en un motor de combustión interna, sin embargo, se considera que la conversión en agua usando un convertidor catalítico está englobada por el término quemar.

10 El hidrocarburo gaseoso usado en el método de la invención, preferiblemente se toma directamente de un pozo de hidrocarburo, opcionalmente después de transferir a una tubería, pero preferiblemente en la cabeza del pozo. Sin embargo, alternativamente, se puede envasar, por ejemplo, en bidones, antes de usar.

15 El catalizador usado en el método de la invención normalmente será un metal como describen De Jong *et al.* en Catal. Rev. Sci. Eng. 42: 481-510 (2000) o Rodriguez *et al.* en *J. Mater. Res.* 8: 3233-3250 (1993), cuyos contenidos se incorporan por referencia. Así, el catalizador metálico usado de acuerdo con la invención se selecciona preferiblemente de los grupos de metales 5 a 10, p. ej. níquel, hierro, cobalto, vanadio, molibdeno, cromo y rutenio y sus aleaciones, por ejemplo aleaciones de Fe/Ni, Cu/Ni etc. También se pueden usar lantánidos. En general, parece que el requisito es que el metal pueda formar carburos que son inestables a las temperaturas usadas en el procedimiento de producción de carbón. También se pueden depositar metales preciosos, tales como Pt, Au y Ag sobre dichos metales o aleaciones. Preferiblemente, en especial el metal de transición del catalizador es níquel, hierro o cobalto o una mezcla de dos o tres de los mismos, p. ej. Ni/Fe. Preferiblemente, en particular el contenido de metal de transición del catalizador metálico es al menos 50% en peso de níquel, p. ej., Ni 70%/Fe 30% o Ni 100%.

25 El catalizador también puede incluir un promotor, p. ej., un promotor estructural tal como aluminio.

Más preferiblemente, el catalizador usado es un catalizador metálico poroso que comprende un metal de transición o una aleación del mismo, p. ej., como se describe en el documento PCT/GB03/002221, una copia del cual se presenta en este documento y cuyo contenido se incorpora en esta memoria por referencia.

30

Por poroso se entiende metales con una superficie específica grande, normalmente metales Raney que se producen por lixiviación de un metal de una aleación metálica. El experto en la técnica entenderá fácilmente que el término poroso no se puede aplicar en este contexto a rejillas o mallas formadas a partir de metales sólidos, es decir no porosos. Para catalizadores metálicos porosos en partículas, la superficie específica (p. ej., determinada por adsorción de gas) normalmente será al menos 20 m²/g, más preferiblemente al menos 40 m²/g, especialmente al menos 50 m²/g, p. ej., hasta 200 m²/g, por ejemplo 50-100 m²/g. El tamaño de partículas modal, antes de que empiece la formación de carbón, normalmente estará en el intervalo de 1 a 300 μm, preferiblemente 5 a 100 μm, especialmente 10 a 80 μm, más especialmente 20 a 40 μm. Además, poroso se refiere al catalizador metálico más que a cualquier soporte de catalizador, es decir, un catalizador de metal sólido depositado sobre un soporte poroso, p. ej., sílice o alúmina, no es un catalizador metálico poroso.

40

Preferiblemente, en especial el catalizador metálico se produce por separación total o parcial de un elemento metálico de una aleación, por ejemplo separación de aluminio de una aleación de aluminio-metal de transición. Dichas aleaciones de aluminio-metal de transición o intermetálicas de las que se ha separado el aluminio, están disponibles en el comercio (por ejemplo, con el nombre comercial Amperkat[®] de H.C. Starck GmbH & Co AG, Goslar, Alemania) o se pueden preparar a partir de aleaciones de aluminio por lixiviación con ácido, p. ej. ácido nítrico. Los ejemplos de catalizadores Amperkat[®] disponibles en H.C. Starck incluyen Amperkat SK-NiFe 6816, SK-Ni 3704, SK-Ni 5544, y SK-Ni 5546 que contienen respectivamente 4-7% en peso de Al: 62-67% en peso de Ni: 26-30% en peso de Fe, 4-7% en peso de Al: 93-96% en peso de Ni: <1% en peso de Fe, 5-9% en peso de Al: 90-95% en peso de Ni: <0,6% en peso de Fe, y 5-9% en peso de Al: 90-95% en peso de Ni: <0,6% en peso de Fe. Estos catalizadores de Amperkat tienen un tamaño de grano de aproximadamente 80 μm (es decir, 80-90% inferior a 80 μm), una concentración de sólido de aproximadamente 20-50% y una densidad aparente (por suspensión acuosa de catalizador) de aproximadamente 1300 a 1800 kg/m³. Se prefiere el uso de SK-Ni 5546.

55

El catalizador preferiblemente es en partículas, y tiene convenientemente un tamaño de partículas como se ha descrito antes, o de 10 nm a 100 μm, preferiblemente de 50 nm a 1000 nm, en especial de 80 a 200 nm.

60 Los autores de la invención también se proponen mejorar la economía de la producción de carbón, usando un catalizador de hierro poroso, es decir, hierro esponjoso (hierro reducido directamente). El hierro esponjoso tiene la ventaja importante de que es barato, ofreciendo así una alternativa barata a los catalizadores de metales de transición previamente usados. Además, no tiene elementos que normalmente están presentes en la chatarra férrica tales como cobre, cinc, estaño, cromo y molibdeno, etc. Tiene un contenido bajo de azufre y fósforo.

65 Por hierro esponjoso se entiende el producto metálico formado cuando el mineral de hierro se reduce con carbón a una temperatura por debajo del punto de fusión del hierro (es decir, inferior a 1538°C). Es de naturaleza porosa y se usa normalmente para fabricar acero.

ES 2 312 832 T3

Aunque se usa preferiblemente en un método para convertir hidrocarburos de acuerdo con la invención, el uso del hierro esponjoso es nuevo y por lo tanto proporciona un aspecto adicional de la invención.

5 El gas usado en el procedimiento de la invención puede ser cualquier gas que contenga hidrocarburos, p. ej., hidrocarburos C_{1-3} (tales como por ejemplo, metano, etano, propano, eteno, etino, etc.), naftenos o productos aromáticos de un depósito subterráneo natural de hidrocarburos (p. ej. pozo de petróleo). Preferiblemente, el gas es o comprende metano. Preferiblemente, en especial el gas usado es un gas que contiene hidrocarburos separados del petróleo extraído de un pozo de petróleo, opcionalmente después de tratamiento para separar los hidrocarburos que tienen cuatro o más átomos de carbono por molécula, agua, nitrógeno y dióxido de carbono, y preferiblemente tratado para separar los
10 venenos para el catalizador, p. ej., compuestos de azufre y posiblemente halógenos. Se pueden usar medios convencionales para eliminar el veneno. El contenido de metano de dicho gas "natural" generalmente estará en el intervalo de 80 a 95% en moles.

15 En una realización especialmente preferida el gas comprende metano y monóxido de carbono, ya que este reduce el suministro de energía necesario, puesto que la reacción de producción de carbón es menos endotérmica con monóxido de carbono que con metano solo. En particular, se prefiere especialmente que el gas de alimentación comprenda metano y monóxido de carbono en una relación molar de 1:99 a 99:1, más particularmente 10:90 a 90:10. Así pues, se prefiere que el gas comprenda metano y monóxido de carbono en una relación molar de 1:99 a 99:1, preferiblemente introduciéndose el gas en el recipiente de reacción en al menos dos corrientes, con al menos una de las corrientes sustancialmente sin monóxido de carbono y estando a una temperatura mayor que otra corriente que contiene monóxido de carbono, p. ej., usando una primera corriente que contiene monóxido de carbono a una temperatura de 300°C o menor y una segunda corriente que contiene metano a una temperatura de 600°C o mayor, o usando una sola corriente de gas a una temperatura de 300°C o menor, p. ej., 200-290°C.

25 También se prefiere en especial que el gas alimentado en el reactor, durante al menos parte del periodo de reacción, contenga una pequeña proporción de hidrógeno, p. ej. 1 a 20% en moles, más preferiblemente 2 a 10% en moles. Esto tiene el efecto de reducir la actividad del carbón del metal catalizador (es decir, la velocidad de absorción de carbón por el metal) y sirve para prolongar la producción de carbón, aumentar el rendimiento total y reducir el porcentaje en peso del producto de carbón que está en forma de carbón amorfo. El hidrógeno se puede añadir a la alimentación de gas al reactor, o la descarga gaseosa del reactor se puede reciclar, en parte, al reactor para proporcionar el contenido de hidrógeno deseado. Sin embargo, dependiendo del diseño del reactor, el hidrógeno generado por la producción de carbón puede ser suficiente para proporcionar un contenido de hidrógeno adecuado en el lecho de carbón/catalizador.

30 Se prefiere el uso de hidrógeno como un componente del gas de alimentación, como se ha mencionado antes. Sin embargo, la necesidad de entrada de hidrógeno se puede reducir o evitar si el reactor se construye para proporcionar la recirculación interna de los gases que salen del lecho de catalizador.

35 En el método de la invención, la producción de carbón preferiblemente se realiza para dar carbón en una cantidad de al menos 1 g de carbón por gramo de catalizador metálico, más preferiblemente al menos 10 g/g, todavía más preferiblemente al menos 50 g/g, especialmente al menos 100 g/g, más especialmente al menos 150 g/g, p. ej., 100 a 400 g/g, normalmente 150 a 250 g/g.

40 El procedimiento de la invención normalmente se realizará haciendo fluir el gas que contiene hidrocarburo a lo largo del catalizador.

45 El hidrógeno producido se separa, al menos en parte, del flujo de gas del reactor, de modo que se puede quemar para proporcionar una fuente de calor para la reacción. Además, se prefiere que el flujo de gas al catalizador contenga hidrógeno, p. ej. de 1 a 20% en moles, por ejemplo 5 a 15% en moles, preferiblemente 8 a 11%, y para este fin se prefiere que se extraiga una parte del flujo de gas del reactor y se mezcle con el flujo de gas que contiene hidrocarburo al catalizador. El hidrógeno producido también se puede separar del flujo de gas dentro del reactor. Una opción es separar el hidrógeno del lecho de catalizador usando membranas (por ejemplo, membranas cerámicas) seguido de una posterior separación y descarga del producto de carbón.

50 El procedimiento de la invención se realiza a temperatura elevada, normalmente 350 a 1200°C, preferiblemente 400 a 700°C, más preferiblemente 500 a 680°C, especialmente 525 a 630°C, p. ej. aproximadamente 600°C. En particular, preferiblemente la temperatura es inferior a 900°C, más especialmente inferior a 850°C, particularmente inferior a 800°C, especialmente inferior a 750°C, p. ej. inferior a 700°C, y superior a 550°C, especialmente superior a 600°C, particularmente superior a 630°C. Se ha encontrado que temperaturas de trabajo entre 630 y 680°C dan lugar a tasas de producción y rendimientos de carbón especialmente buenos.

55 El flujo de gas al catalizador preferiblemente es a presión elevada, p. ej. 2 a 15 bar, especialmente 3 a 6 bar. El uso de presiones superiores a 15 bar no es preferida cuando el metano es el gas fuente para el carbón, debido a la adsorción de metano inadecuada.

60 De forma bastante sorprendente, la actividad del catalizador y el rendimiento se pueden mantener si la temperatura de reacción se aumenta aumentando también la presión de gas y viceversa. Sin embargo, el uso de un tiempo de reacción prolongado (o tiempo de permanencia en el reactor para un procedimiento de producción continuo) tiende a aumentar el porcentaje de carbón amorfo en el producto de carbón. Por tiempo de reacción o de permanencia se

ES 2 312 832 T3

entiende el tiempo que está el catalizador/carbón en el reactor en las condiciones de reacción. El tiempo de reacción (o tiempo de permanencia según sea adecuado) es preferiblemente de hasta 30 horas, más preferiblemente hasta 10 horas, especialmente hasta 3 horas.

5 El catalizador se puede presentar como una región de la reacción con el flujo de gas de la parte inferior a la superior. Sin embargo, alternativamente, el gas se pasa a lo largo de un lecho de catalizador en una dirección generalmente horizontal. Para este fin, el reactor puede ser un tubo sustancialmente horizontal, que opcionalmente tiene un perfil transversal que aumenta en la dirección del flujo de gas. Puesto que el lecho de catalizador se expandirá al avanzar la generación de carbón, puesto que el revestimiento de carbón sobre las partículas de catalizador hace que las partículas
10 se adhieran a las paredes del reactor, y puesto que la compresión del lecho de catalizador reduce la velocidad de crecimiento de carbón, la pared inferior del reactor puede estar provista de una pendiente descendiente en al menos una parte después de la posición inicial del lecho de catalizador. Dicho diseño de reactor horizontal tiene el beneficio de que el producto de carbón se compacta de forma natural durante la producción sin ningún efecto adverso significativo en el rendimiento de carbón. Normalmente, el carbón puede compactarse de esta forma a una densidad de aproximadamente 0,4 a 0,9 g/cm³, más normalmente 0,5 a 0,7 g/cm³. Sin compactación, la densidad normalmente es de 0,4 a 0,5 g/cm³. Alternativamente, el lecho de catalizador/carbón se puede agitar mecánicamente, por ejemplo, para mejorar la distribución de gas y calor y/o para facilitar el flujo del producto de carbón hacia una salida.

20 El método de la invención se puede realizar de forma continua o discontinua. En el primer caso, el reactor en el que se lleva a cabo el método puede estar provisto de medios para introducir catalizador de nueva aportación en el extremo corriente arriba del lecho de catalizador y para separar el carbón del extremo corriente abajo del lecho de catalizador, p. ej. tanques de sedimentación separables. En la producción de productos de carbón, en particular para aplicaciones a granel, se podría usar un diseño de reactor similar a los diseños de reactor usados en la industria de poliolefinas. Estos reactores están diseñados para lograr un transporte de masa favorable y potenciar la reactividad de las moléculas de
25 gas que reaccionan en las superficies de metal catalíticamente activas.

El reactor usado en el método de la invención tendrá convenientemente un volumen de 10 a 100 m³, preferiblemente de 50 a 70 m³ que permite un contenido de producto total en los miles de kilogramos. El volumen de reactor normalmente será al menos 10 litros por kg/hora de producción de carbón. Para la operación continua, normalmente se
30 pueden lograr velocidades de alimentación de metano de 500 a 2000 kg/hora, p. ej. 1000 a 1500 kg/hora, y velocidades de separación de carbón de 200 a 2000 kg/hora, p. ej. 750 a 1250 kg/hora. El suministro de energía necesario para hacer funcionar dicho reactor normalmente será de cientos de kW, p. ej. 100 a 1000 kW, más normalmente 500 a 750 kW. Expresado de forma alternativa, la demanda de energía normalmente estará en el intervalo de 1 a 5 kW/kgC.hora⁻¹, p. ej. 2-3,5 kW/kgC.hora⁻¹. A pequeña escala, el suministro de energía en el reactor se puede lograr por calentamiento externo del reactor o por inclusión dentro del reactor de medios de calentamiento o elementos de intercambio de calor conectados a una fuente de calor. Sin embargo, al aumentar el tamaño del reactor será necesario calentar el gas de alimentación que se suministra al reactor, p. ej., a temperaturas de 300 a 1200°C, más preferiblemente 300 a 1000°C, especialmente 500 a 900°C, más especialmente 800 a 850°C. Para minimizar la desactivación del catalizador, el gas de alimentación calentado preferiblemente se alimenta en un lecho de catalizador/carbón agitado en una pluralidad de
40 puntos o a lo largo de todas la superficie inferior de un lecho fluidizado de gas. Cuando el gas de alimentación incluye monóxido de carbono y metano, el monóxido de carbono preferiblemente se introduce a una temperatura inferior (p. ej. <300°C), por ejemplo por una tubería de alimentación separada, p. ej. para evitar quitar el polvo de las tuberías de alimentación de metal ferroso.

45 Puesto que, como se ha mencionado antes, la compresión del lecho de catalizador ralentiza la formación de carbón, el reactor en el que se lleva a cabo el método de la invención preferiblemente está provisto de medios para agitar el lecho de catalizador. Cuando el lecho de catalizador es un lecho fluidizado horizontal dicha agitación se puede realizar por el flujo de gas a lo largo del lecho. Sin embargo, cuando el flujo de gas es sustancialmente horizontal, el reactor preferiblemente está provisto de mezcladores que se mueven o estáticos corriente abajo del inicio del lecho de catalizador. Cuando el método se va a llevar a cabo de forma discontinua, el procedimiento de generación de carbón se puede ralentizar o detener hacia el final de cada lote por compresión del lecho de catalizador/carbón, sea de forma activa o pasiva permitiendo que el propio lecho de catalizador/carbón se comprima contra el extremo de la zona de reacción en el reactor.

55 En general, el carbón producido por el método de la invención se someterá a compactación después de la producción y/o agitación mecánica (p. ej. molienda) después de la producción. El producto de carbón está en forma de partículas fibrosas (p. ej. "bolas de pelo"), y la molienda puede liberar las fibras si se desea un producto fibroso, mientras que la compactación se puede usar para aumentar la densidad y resistencia mecánica del producto.

60 El gas retirado del reactor preferiblemente se pasa por un separador en el que se separa el hidrógeno por formación de hidruro metálico. Los pelets de un hidruro metálico en una columna absorben el hidrógeno producido a una temperatura baja y después el hidrógeno absorbido se puede recuperar subiendo la temperatura en la columna. Alternativamente, el hidrógeno se puede separar pasando el gas a través de una membrana permeable al hidrógeno, p. ej., una membrana de paladio, que no es permeable a los componentes del gas que contienen carbón. La adsorción por oscilación de presión (PSA) también es un principio de separación alternativo que se puede usar. Otro método de separación que se puede usar implica el uso de membranas de polímero. Dichas membranas de polímero están disponibles en el comercio para separar hidrógeno y otros componentes gaseosos. Después el gas resultante con un contenido de hidrógeno reducido se puede reciclar al reactor.

ES 2 312 832 T3

El hidrógeno se puede absorber usando otros metales, si se desea, p. ej., Mg, Mg/Ni, Ca/Ni, La/Ni, Fe/Ti, Ti/Cr, etc.

En un aspecto particularmente preferido, el catalizador se somete a una iniciación o tratamiento previo. Esto sirve para aumentar la velocidad de producción de carbón y el rendimiento de carbón y se puede conseguir con cualquier catalizador para producción de carbón, es decir, no sólo con catalizadores de metales porosos, durante un periodo limitado de exposición a un gas de alimentación con contenido reducido de o sin hidrógeno a una temperatura menor que la temperatura de reacción en la etapa principal de producción de carbón. Dicho tratamiento previo preferiblemente es en las condiciones del procedimiento en las que la actividad de carbón del catalizador es mayor que en la etapa principal de producción de carbón. Por lo tanto, este procedimiento comprende en una primera etapa poner en contacto un catalizador para producir carbón con un primer gas que contiene hidrocarburo a una primera temperatura durante un primer periodo de tiempo y posteriormente poner en contacto dicho catalizador con un segundo gas que contiene hidrocarburo a una segunda temperatura durante un segundo periodo de tiempo, caracterizado porque dicho primer gas tiene un porcentaje en moles de hidrógeno (H₂) menor que dicho segundo gas, dicha primera temperatura es menor que dicha segunda temperatura, y dicho primer periodo es más corto que dicho segundo periodo. Si se desea un contacto gráfico mayor del producto de carbón, se puede reducir la primera temperatura y/o se puede aumentar la segunda temperatura.

En este aspecto de la invención, el catalizador preferiblemente es un metal de transición o lantánido o una aleación de los mismos, especialmente un metal de transición y más especialmente un metal poroso, en particular un metal que contiene níquel, especialmente un metal Raney. La temperatura, presión y composición del gas, en el segundo periodo son preferiblemente como se han descrito antes para la producción de carbón. La temperatura en el primer periodo preferiblemente está en el intervalo de 400 a 600°C, especialmente 450 a 550°C, más especialmente 460 a 500°C. El porcentaje en moles de hidrógeno en el primer periodo preferiblemente es de 0 a 2% en moles, especialmente 0 a 1% en moles, más especialmente 0 a 0,25% en moles, particularmente 0 a 0,05% en moles. La presión en el primer periodo preferiblemente es de 5 a 10 bar, especialmente 6 a 9 bar. La duración del primer periodo preferiblemente es de 1 a 60 minutos, más especialmente 2 a 40 minutos, particularmente 5 a 15 minutos.

Este tratamiento previo o iniciación del catalizador hace que el catalizador se convierta en un aglomerado de catalizador/carbón que comprende partículas de un metal que contiene carbón que tienen carbón en su superficie.

Antes de este tratamiento previo, si se desea el catalizador se puede tratar con hidrógeno a temperatura elevada, p. ej., para reducir cualquier óxido de la superficie.

El carbón producido en el procedimiento de la invención se puede procesar después de sacarlo del reactor, p. ej. para retirar el material catalizador, para separar las fibras de carbón del material amorfo, mezclar con aditivos, o para compactación. La retirada del catalizador normalmente implica el tratamiento con ácido o base; la separación de las fibras de carbón puede implicar, por ejemplo, la dispersión en un líquido y sedimentación (p. ej., centrifugación), posiblemente combinado con otras etapas tales como separación magnética; el tratamiento con aditivo puede implicar, por ejemplo, la deposición de un material catalíticamente activo adicional sobre el carbón, de modo que el carbón entonces actuará como un vehículo de catalizador, o absorción de hidrógeno en el carbón; y la compactación se puede usar para producir artículos de carbón conformados, p. ej. pelets, varillas, etc.

El procesamiento del producto de carbón para reducir el contenido de catalizador en el mismo también se puede lograr por calentamiento, p. ej., a una temperatura mayor que 1000°C, preferiblemente mayor que 2000°C, por ejemplo de 2200 a 3000°C. El contenido total de cenizas también se reduce significativamente por este tratamiento.

La retirada del catalizador del producto de carbón también se puede realizar por exposición a un flujo de monóxido de carbono, preferiblemente a temperatura y presión elevadas, p. ej. al menos 50°C y al menos 20 bar, preferiblemente de 50 a 200°C y 30 a 60 bar. La corriente de CO se puede reciclar después de deposición de cualesquiera carbonilos metálicos arrastrados a una temperatura mayor, p. ej. 230° a 400°C.

Como resultado de dicha temperatura y/o tratamiento con monóxido de carbono se puede producir un carbón con contenido de metal especialmente bajo, p. ej. un contenido de metal menor que 0,2% en peso, especialmente menor que 0,1% en peso, particularmente menor que 0,05% en peso, más particularmente menor que 0,01% en peso, p. ej. tan bajo como 0,001% en peso.

Las publicaciones a las que se ha hecho referencia en esta memoria se incorporan en la presente por referencia.

Ahora se describirán con más detalle el método y equipo de la invención, con referencia al ejemplo y dibujo que acompaña, en el que:

La figura 1 es un dibujo esquemático de una realización del equipo de la invención.

La figura 1 muestra esquemáticamente la construcción de un equipo de acuerdo con la invención. El gas que contiene hidrocarburo, preferiblemente el gas que contiene metano, entra en el recipiente del reactor 2 por una tubería de entrada de gas 14 y válvula de entrada 18. El gas de descarga del recipiente del reactor sale por la válvula de salida de gas 19 y la tubería de salida de gas 3. El gas descargado se alimenta al separador 4, que en la forma mostrada

ES 2 312 832 T3

comprende dos cámaras separadas por una membrana de paladio 5. El hidrógeno se separa del gas de descarga y se alimenta por la tubería de suministro 7 a la cámara de combustión 9 donde se quema, p. ej., usando aire, oxígeno o aire enriquecido con oxígeno o una mezcla de oxígeno/gas inerte. La tubería de suministro de hidrógeno 7 puede estar provista de un intercambiador de calor 16 para transferir energía al suministro de gas de hidrocarburo o al suministro de aire.

En la realización mostrada, el suministro de aire para la cámara de combustión se lleva por una tubería de suministro de aire 6 al separador por el intercambiador de calor 12.

Los gases de escape de la cámara de combustión se descargan por la tubería de escape 10 que, en la realización mostrada, está provista de intercambiadores de calor 11 y 12 para calentar las tuberías de suministro de hidrocarburo y de aire.

La energía eléctrica generada por la cámara de combustión se usa para calentar el recipiente del reactor y/o el suministro de hidrocarburo o para alimentar el generador de electricidad 20.

El gas pobre en hidrógeno del separador 4 se retira por la tubería de salida 8, descargándose nada, algo o todo por la tubería 13 o siendo alimentado por la tubería 13 a un quemador, que no se muestra. La parte que queda se mezcla con el gas de hidrocarburos fuente (p. ej. metano o gas natural) en el mezclador 15 antes de alimentarlo, por el intercambiador de calor 11, a la tubería de suministro 14. El gas fuente se suministra preferiblemente por la tubería de entrada 1 a una presión de aproximadamente 200 bar. El mezclador 15 puede tener forma de una bomba eyectora 15 que es impulsada por el gas de hidrocarburos fuente que es despresurizado desde una presión de aproximadamente 200 bar a 1-5 bar.

El reactor 2 puede ser un reactor de lecho fluidizado construido con una caída de presión mínima. El reactor también se puede construir de una forma que permita la sustitución continua del catalizador desactivado y retirada del carbón mientras se añade catalizador nuevo. El reactor debería ser compacto, ya que la pérdida de calor es proporcional al área superficial.

La cámara de combustión 9 puede ser, por ejemplo, cualquier tipo de motor de combustión interna que funcione con una mezcla de aire/hidrógeno, p. ej., un motor de pistón, un motor de Wankel o una turbina.

El gas de escape de la cámara de combustión normalmente tendrá una temperatura de 500-1400°C, p. ej., alrededor de 900°C.

Cuando se usa una membrana de paladio, al aire se precalienta por intercambio de calor con el gas de escape de la cámara de combustión, p. ej. en el intercambiador de calor 12, antes de enviarlo al separador 4, a una temperatura normalmente de al menos 400°C con el fin de evitar un gradiente de temperatura pronunciado a través de la membrana. La mezcla de aire e hidrógeno después debe enfriarse con aire frío o probablemente con el gas natural que entra en la tubería 1, en un intercambiador de calor o refrigerador intermedio 16, antes de dirigir la mezcla a la cámara de combustión 9.

Aunque un motor de combustión interna es un convertidor de energía relativamente ineficaz, la producción total de energía del presente equipo es grande, porque el calor del gas de escape se usa para calentar el suministro de gas, y por consiguiente para impulsar la reacción endotérmica en el recipiente del reactor 2.

La solución ilustrada antes para la transferencia de calor desde el gas de escape caliente del motor de combustión interna al reactor, se puede poner en práctica de otras formas distintas a la descrita antes. Como ejemplo, algo del calor del gas de escape se puede usar para calentar directamente el lecho de catalizador en el recipiente del reactor 2, p. ej., por el gas de escape o parte del mismo que se hace pasar por canales a través del lecho de catalizador, y parte del calor se puede usar para calentar el gas que entra antes de que este entre en el recipiente del reactor 2. Es conveniente el calentamiento directo del lecho de catalizador en el recipiente del reactor 2 con el fin de lograr una conversión alta mediante una temperatura alta por todo el lecho de catalizador, incluyendo en el extremo de salida.

ES 2 312 832 T3

Ejemplo

La siguiente simulación ejemplifica un dispositivo o convertidor de energía de acuerdo con la presente invención como se ha descrito antes y se muestra en la figura 1:

TABLA 1

Equilibrio de masa para el reactor

Consumo de metano	0,32 kmol/h
Producción de H ₂ a través de la membrana 5	0,6 kmol/h
Reciclaje, tubería 8	0,7 kmol/h
Corriente de purgado, tubería 13	0,02 kmol/h
Aire de entrada, tubería 6 (0,3 kmol/h de O ₂ + 1,2 kmol/h de N ₂)	1,5 kmol/h
Escape, tubería 10 (0,6 kmol/h de H ₂ O + 1,2 kmol/h de N ₂)	1,8 kmol/h

TABLA 2

Equilibrio de energía para el convertidor de energía

	Producción de energía
Motor	25,8 kW
Escape, 910-500°C, intercambiador de calor 11	7,3 kW
Energía endotérmica para el reactor 2 con 30% de conversión de metano	-7,3 kW
Escape, 500-120°C, intercambiador de calor 12	6,1 kW
Aire, 20-500°C, intercambiador de calor 12	-6,1 kW
Aire + H ₂ , 500-20°C, enfriador intermedio 16	8,4 kW
CH ₄ , 20-500°C, intercambiador de calor 11	-1,9 kW
Enfriamiento aire-aire en el enfriador intermedio 16	-6,5 kW
Fibras de carbón	7,2 kW
Producción total de energía	33,0 kW

Las fibras de carbón producidas en este modelo suman 3,6 kg de carbón por hora. En el modelo, estas fibras de carbón se consideran un producto, y entran en el modelo con un rendimiento energético de 7,2 kW.

Además, el modelo se basa en una situación ideal, entre otras cosas, sin pérdida de calor. También se puede hacer la combustión del gas de purga de la tubería 13 en la cámara de combustión 9, o se puede hacer la combustión para el calentamiento directo del recipiente del reactor o el suministro de gas al mismo, que compensaría al menos parcialmente la pérdida de calor experimentada en la práctica.

El equipo descrito antes se puede construir como una unidad compacta y relativamente pequeña que se puede usar para la conversión de energía sin CO₂ en zonas escasamente pobladas, p. ej., en forma de pequeñas centrales eléctricas posiblemente móviles para energía eléctrica. Dichas unidades se pueden usar en barcos, instalaciones en alta mar móviles o fijas, vehículos terrestres y también otros sitios aislados. En lugar de liberar CO₂, el carbón se puede eliminar de una forma relativamente fácil de manejar, como filamentos de carbón.

ES 2 312 832 T3

Con el fin de que el dispositivo tenga un nivel de ruido y eficacia energética aceptables, los intercambiadores de calor 11, 12 deberían combinarse preferiblemente con silenciadores con el fin de minimizar la caída de presión en el lado de escape de la cámara de combustión.

5 Los filamentos de carbón pueden tener muchas aplicaciones diferentes. Como se ha mencionado antes, se pueden usar para el transporte de hidrógeno, ya que se pueden adsorber cantidades relativamente grandes de hidrógeno sobre estos filamentos de carbón. Como ejemplo, se ha publicado que se pueden almacenar más de 23 litros por gramo de carbón. Después de separar el hidrógeno otra vez, el carbón se puede regenerar y volver a usar para almacenar hidrógeno.

10 Además, los filamentos de carbón en forma de microfibras tienen un uso potencial en materiales compuestos, plásticos, etc. para el refuerzo de estos. Además, se pueden usar como soportes de catalizador, así como para adsorción de diferentes gases.

15 Además de la unidad descrita antes, se pueden prever diferentes alteraciones y modificaciones.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Un método para convertir en carbón hidrocarburos gaseosos extraídos de un depósito natural de hidrocarburos, cuyo método comprende poner en contacto dicho hidrocarburo gaseoso a una temperatura elevada en un reactor con un catalizador capaz de convertir dicho hidrocarburo en carbón e hidrógeno; separar el hidrógeno producido del hidrocarburo no convertido; quemar dicho hidrógeno para generar energía; y usar la energía generada para calentar dicho reactor o el flujo de hidrocarburo gaseoso al mismo, o para calentar o alimentar un equipo que consume calor o energía.

10 2. Un método según la reivindicación 1, en el que la energía generada se usa para calentar dicho reactor o el flujo de hidrocarburo gaseoso al mismo.

15 3. Un método según la reivindicación 1, en el que la energía generada se usa para alimentar un generador de electricidad.

4. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicho catalizador está en partículas.

5. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicho catalizador es un metal Raney.

20 6. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicho catalizador comprende un elemento seleccionado de Ni, Co y Fe.

25 7. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que dicho catalizador está en partículas con un tamaño de partículas modal de 1 a 300 μm .

8. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el hidrógeno se quema en un motor de combustión interna.

30 9. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el hidrógeno se separa del hidrocarburo no convertido usando una membrana permeable al hidrógeno.

35 10. Un equipo para convertir hidrocarburo gaseoso en carbón, comprendiendo dicho equipo un recipiente de reactor (2) que tiene una válvula de entrada de gas (18) y una válvula de salida de gas (19);

un separador (4) para separar el hidrógeno de un gas que contiene hidrocarburo e hidrógeno;

un conducto de gas (3) desde dicha válvula de salida de gas a dicho separador;

40 una cámara de combustión (9) dispuesta para quemar el hidrógeno de dicho separador para generar energía; y

un transferidor de energía (11) dispuesto para transferir energía desde dicha cámara de combustión a dicho recipiente de reactor o a un equipo adicional que consume calor o energía (20).

45 11. Un equipo según la reivindicación 9, que además comprende un generador de electricidad (20) alimentado por la energía de dicha cámara de combustión.

50

55

60

65

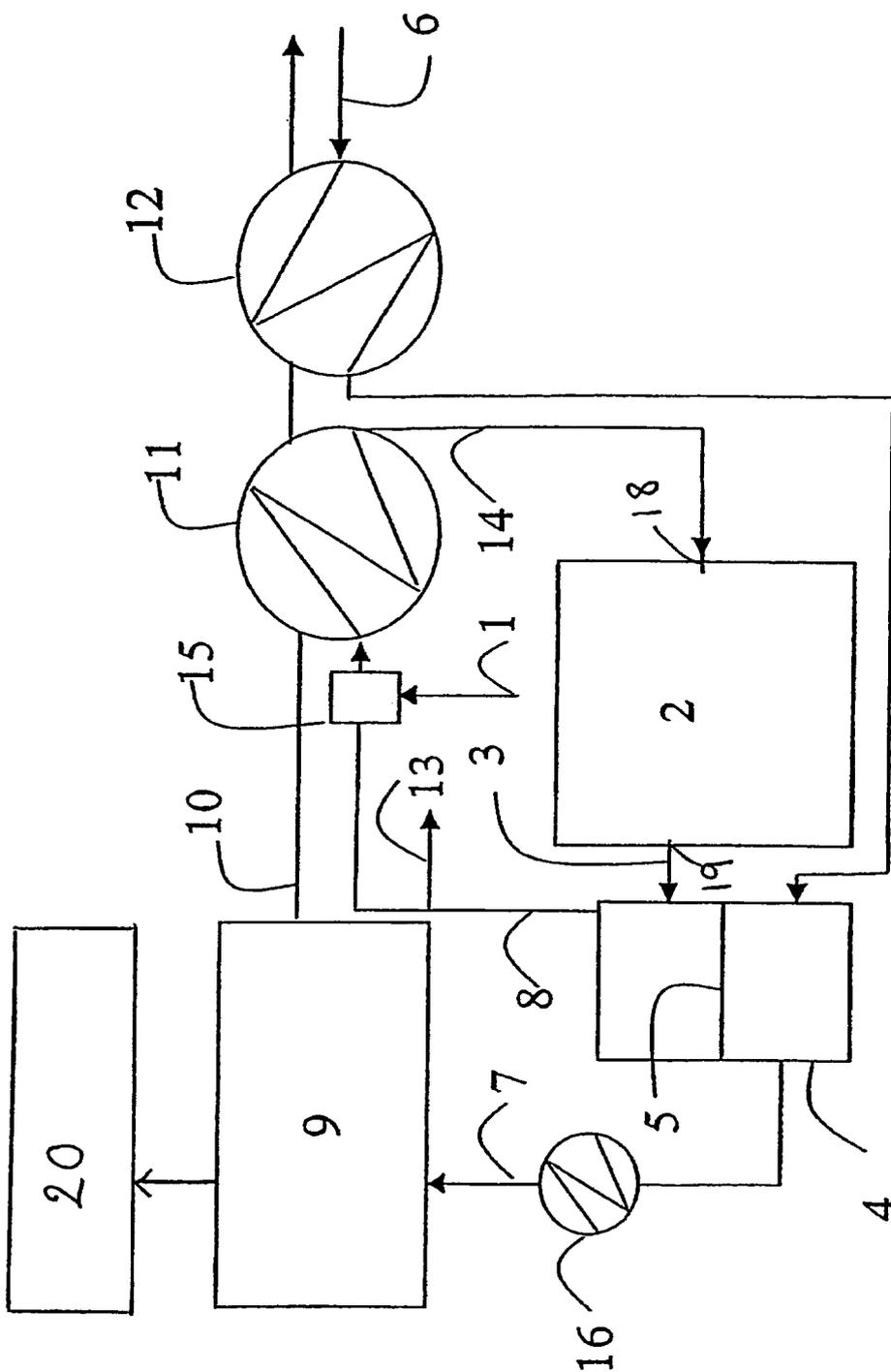


Fig. 1