

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 836 732**

51 Int. Cl.:

**C01B 3/34** (2006.01)

**C01B 3/24** (2006.01)

**C01B 32/05** (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.02.2018** **E 18382064 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.09.2020** **EP 3521241**

54 Título: **Proceso y dispositivo para la descomposición térmica directa de hidrocarburos con metal líquido en ausencia de oxígeno para la producción de hidrógeno y carbono**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**28.06.2021**

73 Titular/es:  
**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID (50.0%)**  
**Ramiro de Maeztu 7. 3ª planta**  
**28040 Madrid, ES y**  
**KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE**  
**(50.0%)**

72 Inventor/es:  
**ABÁNADES VELASCO, ALBERTO;**  
**MUÑOZ ANTÓN, JAVIER;**  
**MARTINEZ-VAL PEÑALOSA, JOSÉ MARIA;**  
**GEISSLER, TOBIAS;**  
**STOPPEL, LEONID;**  
**DIETRICH, BENJAMIN;**  
**PLEVAN, MICHAEL y**  
**WETZEL, THOMAS**

74 Agente/Representante:  
**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 836 732 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 y dispositivo para la descomposición térmica directa de hidrocarburos con metal líquido en ausencia de oxígeno para la producción de hidrógeno y carbono

5

**Campo de la invención**

La presente invención se refiere al campo de la producción de hidrógeno y carbono mediante descomposición térmica directa de hidrocarburos. La reacción química se produce en un reactor de metal líquido en el que se inyecta un hidrocarburo gaseoso. El reactor y su proceso integrado constituyen un sistema de captura de carbono con el fin de lograr un uso sin CO<sub>2</sub> de hidrocarburos gaseosos mediante la conversión de estos en hidrógeno.

10

**Antecedentes de la invención**

El cambio climático es uno de los desafíos urgentes a los que se enfrenta nuestra sociedad. Se deben poner en práctica nuevos desarrollos tecnológicos para limitar el cambio climático. Los combustibles fósiles tales como el petróleo, el carbón y el gas natural seguirán desempeñando un papel muy importante a lo largo de este siglo. En particular, es probable que aumente el consumo de gas natural debido a los precios constantemente bajos derivados de la explotación de reservas no convencionales. El gas natural puede sustituir también al petróleo en algunos procesos químicos industriales. Encontrar una solución tecnológica para continuar utilizando los recursos de combustibles fósiles evitando al mismo tiempo las emisiones de CO<sub>2</sub> es clave para lograr los objetivos de protección del clima. Dicha tecnología podría servir como solución puente durante la transición de una economía basada en los combustibles fósiles a una más sostenible, haciendo posible explotar los recursos disponibles hasta que se implemente por completo el nuevo sistema. Dos vías principales en esta dirección son la captura del contenido de carbono de los combustibles fósiles antes o después de su utilización. El primer proceso se conoce como descarbonización de combustibles fósiles y el segundo, captura y secuestro (CCS) y captura y utilización (CCU) de carbono (dióxido).

15

20

25

La descarbonización del gas natural consiste en la transformación de sus componentes en carbono sólido puro e hidrógeno mediante una reacción de craqueo/pirólisis. Para el caso del metano la formulación básica es:

30



Para desarrollar esta reacción, se requieren temperaturas superiores a 500 °C, con aportes de energía capaces de romper los fuertes enlaces moleculares C-H (437 kJ/mol). El análisis experimental ha informado de que temperaturas de hasta 1100 °C logran velocidades de reacción superiores al 95 % en condiciones de equilibrio termodinámico.

35

La necesidad de procesos bajos en carbono es imprescindible para el desarrollo de nuestra sociedad, tanto para el sector energético como para muchos procesos industriales. El hidrógeno es uno de los vectores que se debe metabolizar para mantener nuestro sistema en funcionamiento. Por ejemplo, el hidrógeno es una materia prima crítica para la producción de amoníaco o para las refinerías que necesitarán la disponibilidad de un sistema de producción de hidrógeno sin CO<sub>2</sub> o para la implementación de sistemas de gas obtenido de fuentes renovables (sistemas *Power-to-Gas*). La mayor parte del hidrógeno mundial se produce actualmente mediante el reformado con vapor de metano y la gasificación de carbón, que generan CO<sub>2</sub>.

40

45

La descomposición del metano en carbono e hidrógeno se ha venido estudiando desde hace décadas (Palmer HB., Hirt TJ. *The Journal of Physical Chemistry*, 67 (3): 709-711 (1963)). Manuela Serbant *et al.*, *Energy & Fuels*, 17 (3), 705-713 (2003)). Una serie de investigadores han llevado a cabo trabajos experimentales y teóricos para comprender la reacción a través de diversos métodos: craqueo catalítico de metano (A. M. Amin, *et al.*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 2904 (2011)); H.F. Abbas y W.M.A. Wan Daud, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 1160 (2010)), pirólisis térmica (S. Rodat, S. Abanades, G. Flamant, *Solar Energy*, 85, 645 (2011)), o descomposición con arco de plasma (N. Muradov, *et al.*, *Applied Catalysis A: General*, 365, 292 (2009); B. Gaudernack y S. Lynum, *International Journal of Hydrogen Energy*, 23, 12, 1087-1093 (1998)). Los resultados obtenidos de los estudios a escala de laboratorio de la descomposición del metano muestran que son factibles altas tasas de conversión del metano en hidrógeno (con una conversión casi completa de metano) a temperaturas muy elevadas (> 1300 °C) o a temperaturas comparativamente más bajas (> 500 °C) utilizando un catalizador adecuado.

50

55

Algunas patentes anteriores también se han dirigido al desarrollo de reactores y procesos de descomposición de hidrocarburos, tales como US 6395197, US 6872378, US 20060130400, WO 2009145936 o US 8002854. Todas estas invenciones anteriores están relacionadas con la descomposición catalítica de metano, térmica directa o inducida por plasma/microondas.

60

La patente más relevante para la descarbonización del metano usando un medio fundido es la patente de Estados Unidos n.º US 5767165, que se refiere a un proceso para la producción de metanol que comprende la descomposición térmica de metano para producir hidrógeno. En particular, la reivindicación 1 de la patente US

65

5767165 describe que la descomposición térmica del metano comprende: "(...) burbujear el metano a través de un baño compuesto por un material fundido que opera a una temperatura de al menos 800 °C y una presión de 0,10 a 1,01 MPa (de 1 atm a 10 atm); craquear dicho metano mediante el uso de dicho material fundido a fin de formar carbono elemental y gas hidrógeno; eliminar el gas hidrógeno de la parte superior del baño; y recoger el carbono elemental de la parte superior de la superficie líquida del baño". En dicha patente, el reactor de descomposición de metano, denominado MDR, solamente se describe como el dispositivo para llevar a cabo el proceso. Sin embargo, no hay divulgación alguna de la implementación física ni de los detalles de la tecnología. En particular, el proceso de simulación descrito en dicha patente de Estados Unidos muestra los datos obtenidos a 800 °C y 0,10 MPa (1 atm), lo que da como resultado una tasa de conversión correspondiente al límite teórico del 91,9 %. Se ha demostrado y se publicado en revistas revisadas por pares que esta configuración práctica no es realista a una escala razonable y que solo se puede conseguir teóricamente (M. Plevan *et al.*, *International Journal of Hydrogen Energy* 40, N.º 25 (2015) 8020-8033). Es probable que, en las condiciones descritas en las reivindicaciones, se requiera un tiempo de residencia del metano muy grande (prácticamente infinito). La presente invención, por el contrario, se refiere a una configuración física práctica que podrá ser implantada a escala industrial basándose en la utilización de la tecnología de metales líquidos.

Otras patentes relativas a la tecnología de metales líquidos aplicada al metano o a hidrocarburos describen enfoques muy diferentes al proceso objeto de la presente invención. Este es el caso, por ejemplo, de la patente de Estados Unidos n.º US 9156017.

La presente invención aborda todas las desventajas y dificultades técnicas de los procesos descritos en el estado de la técnica. En particular, describe un nuevo proceso para la producción de hidrógeno de alta pureza y carbono grafitico puro, que evita las emisiones de CO<sub>2</sub>, así como el reactor para llevar a cabo dicho proceso. Una de sus ventajas es que será adecuado para trabajar a escala industrial (t/h). Además, permite reducir drásticamente los costes y el impacto medioambiental en comparación con los procesos disponibles en el estado de la técnica.

Esta es una invención revolucionaria ya que no existe ninguna divulgación en el estado de la técnica que describa un reactor adecuado para trabajar a escala industrial que transforme un gas de hidrocarburo (preferentemente metano) en hidrógeno y carbono sin apenas producción de CO<sub>2</sub>.

### Descripción de la invención

Un primer objeto de la invención es un proceso para la descomposición térmica directa de hidrocarburos en carbono sólido e hidrógeno que comprende:

(a) precalentar una corriente de gas de hidrocarburo llevando la corriente de gas hidrocarburo a través de un conducto situado alrededor del perímetro externo de al menos un reactor de metal líquido, estando dicho conducto situado en el interior de un medio de aislamiento térmico, desde al menos una entrada de corriente de gas de hidrocarburo, situada en la parte superior del reactor de metal líquido, a la parte inferior del reactor de metal líquido, para obtener una corriente de gas de hidrocarburo precalentado a una temperatura de entre 500 y 700 °C y más, preferentemente de entre 650 y 700 °C;

(b) inyectar la corriente de gas de hidrocarburo precalentado obtenida en la etapa (a) en el reactor de metal líquido, en particular, en una piscina del reactor que contiene un medio líquido. Esta inyección tiene lugar en la parte inferior del reactor de metal líquido, preferentemente a través de una sección porosa o un conjunto de orificios distribuidos por toda la parte inferior del reactor de metal líquido, inyectando el gas de hidrocarburo a través de un distribuidor de gas en el medio líquido;

(c) una vez dentro de la piscina del reactor, el gas de hidrocarburo se mueve hacia arriba por flotabilidad formando un flujo multifásico, descomponiéndose el gas de hidrocarburo en un gas que comprende hidrógeno y carbono sólido, al mismo tiempo que se controla la temperatura en el interior de la piscina del reactor y se mantiene a una temperatura comprendida preferentemente entre 900 y 1200 °C y, más preferentemente, entre 1050 y 1100 °C. Preferentemente, esta temperatura se alcanzará mediante al menos un calentador térmico situado en el interior de la piscina del reactor o cualquier otro método adecuado para inducir una temperatura homogénea en el medio líquido contenido en el interior del reactor de metal líquido;

(d) el carbono sólido obtenido en la etapa (c) se acumula en la parte superior de la piscina del reactor, sobre la superficie libre del medio líquido situado en el interior del reactor de metal líquido, y forma una capa de carbono compuesta por partículas sólidas de carbono;

(e) una vez que la capa de carbono alcanza un espesor determinado (preferentemente de entre 1 y 15 cm) sobre la superficie libre del metal líquido, determinado por la retención de gas en las condiciones nominales del diseño, las partículas de carbono que constituyen dicha capa se desplazan a al menos un sistema de extracción de carbono que consiste en una sección rígida porosa situada en la parte superior del reactor de metal líquido, por encima de la superficie libre del medio líquido, desde la cual son conducidas a al menos un recipiente para recoger las partículas de carbono y, preferentemente, dos recipientes situados en lados opuestos del reactor de metal líquido. Preferentemente, el movimiento de las partículas de carbono hacia el recipiente para recogerlas se facilitará mediante un movimiento de vibración generado por un medio mecánico tal como un eje mecánico. Cuando llegan a dicho recipiente, las partículas sólidas de carbono caerán preferentemente en el mismo por gravedad;

(f) al mismo tiempo, el gas que comprende hidrógeno obtenido en la etapa (c) sale de la piscina del reactor a través de la sección rígida porosa y se recoge en un colector de salida de gas desde donde el gas que comprende hidrógeno sale finalmente del reactor de metal líquido.

5 Otro objeto de la invención es el dispositivo para llevar a cabo dicho proceso. En particular, este dispositivo será adecuado para llevar a cabo la descomposición térmica directa de los hidrocarburos en carbono sólido e hidrógeno y comprenderá:

10 (a) un conducto que comprende al menos una entrada de gas de hidrocarburo situada en la parte superior de un reactor de metal líquido y al menos una salida de gas de hidrocarburo situada en la parte inferior del reactor de metal líquido correspondiente a la entrada de gas de hidrocarburo al reactor de metal líquido y, en particular, a una piscina del reactor diseñada para contener un medio líquido, preferentemente a través de una sección porosa o un conjunto de orificios distribuidos por toda la parte inferior del reactor de metal líquido y donde dicho conducto está situado alrededor del perímetro externo del reactor de metal líquido y en el interior de un medio de aislamiento térmico;

15 (b) el reactor de metal líquido comprende además al menos un calentador térmico situado en el interior de la piscina del reactor o cualquier otro medio adecuado para inducir una temperatura homogénea en el interior del reactor de metal líquido;

20 (c) además, en la parte superior del reactor de metal líquido, se sitúa al menos un sistema de extracción de carbono que consiste en una sección rígida porosa, estando dicha sección rígida porosa conectada a al menos un recipiente adecuado para recoger partículas de carbono y, preferentemente, dos recipientes situados en lados opuestos del reactor de metal líquido. La conexión entre la sección rígida porosa y el recipiente para recoger partículas de carbono incorporará preferentemente medios mecánicos (tal como un eje mecánico) para facilitar el movimiento de las partículas sólidas de carbono;

25 (d) la sección rígida porosa incorpora también, en la parte superior de esta, una barrera diseñada para la retención de las partículas de carbono, donde dicha barrera separa la sección rígida porosa de un colector de salida de gas que comprende al menos una salida de gas.

### 30 Breve descripción de los dibujos

Para una mejor comprensión de la invención se incluyen las siguientes figuras:

- La **figura 1** muestra una vista transversal del equipo para llevar a cabo la descomposición térmica directa de hidrocarburos en carbono sólido e hidrógeno.
- 35 • La **figura 2** corresponde al equipo mostrado en la figura 1, donde se muestran también las partículas sólidas de carbono generadas durante el proceso.
- La **figura 3** proporciona una vista superior del equipo mostrado en las figuras 1 y 2.

A continuación se proporciona una lista de los números de referencia usados en las figuras:

- 40 1. Entrada de gas de hidrocarburo
2. Distribuidor de gas
3. Orificios de inyección de gas distribuidos en la parte inferior del reactor de metal líquido
4. Calentadores térmicos
- 45 5. Medio de metal líquido
6. Fase gas de hidrocarburo/gas hidrógeno después de la inyección
7. Conducto de precalentamiento
8. Capa de acumulación de carbono.
9. Sección rígida porosa
- 50 10. Recipiente adecuado para recoger partículas de carbono
11. Salida de extracción de carbono
12. Medio para mover la sección rígida porosa (preferentemente un eje)
13. Piscina del reactor
14. Entrada de energía (14) para los calentadores térmicos (4)
- 55 15. Barrera de carbono
16. Colector de salida de gas
17. Salida de mezcla de gases ( $H_2$  + hidrocarburos)
18. Medio de aislamiento térmico
- 60 19. Partículas de carbono

### Descripción detallada de la invención y divulgación de una realización preferente

Las figuras 1 y 2 muestran una realización particular del dispositivo diseñado para llevar a cabo el proceso reivindicado.

65 En el contexto del presente documento, un reactor de metal líquido se puede interpretar como un reactor en el que

tiene lugar una reacción química gas-líquido. Aunque este tiene forma rectangular en las figuras, también son posibles otras formas. Además, la sección transversal del reactor se puede modificar para conseguir una producción de caudal de hidrógeno nominal dada, ya que la producción de caudal de hidrógeno dependerá directamente de la velocidad de inyección del hidrocarburo por el fondo ( $\text{kg HC/m}^2$ ) y de la tasa de conversión (en función de la temperatura de funcionamiento, por lo general de aproximadamente 0,8).

Este proceso es particularmente adecuado para tratar un gas de hidrocarbonado C1-C5. En una realización preferente del proceso reivindicado, el gas de hidrocarburo consistirá en gas natural solo. En otra realización, el gas de hidrocarburo será una mezcla que comprende preferentemente un gas de hidrocarburo y nitrógeno o cualquier otro gas inerte adecuado para mantener estable la retención de gas próxima a sus condiciones nominales. La relación gas inerte/hidrocarburo en la mezcla de gases será preferentemente, de 0/100 en volumen en condiciones nominales, de 50/50 durante la operación del reactor al 50 % de su capacidad total y de 100/0 en condiciones de mantenimiento en caliente (a cualquier temperatura entre 500 y 1100 °C) sin producción de  $\text{H}_2/\text{C}$ . De este modo, se logrará un funcionamiento estable, trabajando a un caudal controlado.

La corriente de gas de hidrocarburo se alimentará al equipo a una presión y un flujo de masa determinados por la tasa de producción de hidrógeno y carbono prevista. En particular, la corriente de gas de hidrocarburo entrará en el equipo a través de al menos una entrada de gas de hidrocarburo (1) y será conducida a través de un conducto de precalentamiento (7) situado alrededor del perímetro externo del reactor de metal líquido, en el interior de un medio de aislamiento térmico (18). Dicho medio de aislamiento térmico (18) será preferentemente de un material adecuado para cumplir una temperatura razonable (preferentemente igual o inferior a 70 °C) en la superficie exterior en contacto con la atmósfera que rodea al reactor de medio líquido, es decir, a una temperatura requerida para cumplir las condiciones reglamentarias de seguridad en el sitio del reactor.

Preferentemente, el gas de hidrocarburo se precalentará hasta alcanzar una temperatura de entre 500 y 700 °C y, más preferentemente, de entre 650 y 700 °C. A continuación, la corriente de gas de hidrocarburo precalentado entra en el reactor de metal líquido por la parte inferior de este. En particular, se inyecta desde un distribuidor de gas (2) en la piscina del reactor (13) que contiene un medio de metal líquido (5) a través de una sección porosa o un conjunto de orificios de inyección de gas (3) distribuidos por toda la parte inferior del reactor de metal líquido.

En una realización preferente de la invención, la piscina del reactor (13) se construirá con un material compatible con el metal líquido en presencia de hidrógeno y a temperaturas generalmente iguales o inferiores a 1200 °C. Preferentemente, este material puede ser cuarzo, ya que tiene tasas de corrosión casi nulas en contacto con el metal líquido usado en el proceso, incluso a altas temperaturas. También se pueden usar otros materiales tales como  $\text{SiC}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , molibdeno, aceros con revestimiento superficial o grafito.

Asimismo, el medio de metal líquido (5) puede comprender, preferentemente, estaño fundido. Sin embargo, se podrían usar también otros materiales metálicos tales como el plomo, una aleación eutéctica (45/55) de plomo y bismuto o una sal fundida de carbonato, tal como el  $\text{NaCO}_3$ .

Preferentemente, el medio de metal líquido (5) contenido en la piscina del reactor (13) debe sobrepasar un nivel de 0,75 m para lograr un tiempo de residencia razonable del hidrocarburo dentro del reactor. La altura de la piscina del reactor (13) se debe diseñar teniendo en cuenta la selección del nivel del medio de metal líquido (5), su retención debida a la inyección de gas en condiciones nominales, así como la capa de acumulación de carbono (8), la sección rígida porosa (9) y la barrera de carbono (15) más un margen de seguridad razonable de entre el 5 y el 15 % de la altura.

El medio de metal líquido (5) contenido en la piscina del reactor (13) se calienta hasta una temperatura de funcionamiento dada, preferentemente de 900 a 1200 °C mediante al menos un calentador térmico (4) situado en el interior de la piscina del reactor (13). Preferentemente, el número de calentadores térmicos (4) en el interior de la piscina del reactor (13) variará de 1 (correspondiente a aproximadamente 1 kW) a al menos 20 (correspondiente a aproximadamente 1 MW) y estarán físicamente separados de la piscina del reactor (13) por un espacio de unos pocos centímetros (preferentemente de entre 0,5 y 5 cm), lo que permite la evacuación de efluentes gaseosos. Dicha distribución de calentadores térmicos (4) está diseñada en cuanto al número y posición de estos para obtener una temperatura homogénea en el medio de metal líquido (5).

Los calentadores térmicos (4) pueden comprender quemadores de gas de un combustible que puede consistir en una mezcla de gas natural e hidrógeno en cualquier proporción (incluida la posibilidad de que sea solo gas natural o solo hidrógeno). En otras realizaciones, los calentadores térmicos (4) pueden comprender al menos un calentador de electrodos de carbono. La entrada de energía (14) requerida para los calentadores térmicos (4), en forma de combustible o electricidad, se proporcionará por la parte inferior de dichos calentadores térmicos (4), mediante una perforación conveniente en el medio de aislamiento térmico (18) del reactor de metal líquido. Preferentemente, el calentador térmico (4) se controlará para proporcionar la energía requerida para compensar las pérdidas térmicas del equipo al ambiente así como el aporte requerido para la reacción de descomposición endotérmica.

El gas de hidrocarburo inyectado en el medio de metal líquido (5) se mueve hacia arriba por flotabilidad formando burbujas (6) o un flujo bifásico similar. Al mismo tiempo, el gas de hidrocarburo se descompone en hidrógeno y carbono sólido. La conversión a hidrógeno dependerá de la temperatura del medio de metal líquido (5) y del tiempo de residencia del gas en el interior del reactor de metal líquido. Dicho tiempo de residencia, por ejemplo, depende de la altura vertical del reactor de medio líquido, así como de otras características del medio de metal líquido (5). Una mayor altura implica un mayor tiempo de residencia y una mayor conversión. Por ejemplo, a aproximadamente 1200 °C y 1 m de altura, la tasa de conversión será del orden del 75 %.

Como resultado de la reacción de descomposición, el carbono producido se acumulará en la parte superior del medio de metal líquido (5), formando una capa de acumulación de carbono (8) en su superficie libre, que crecerá debido a la acumulación de partículas de carbono (19) producidas durante el funcionamiento continuo del reactor de metal líquido. Por encima de la superficie libre del medio de metal líquido (5) se sitúa una sección rígida porosa (9). Después de un cierto tiempo de funcionamiento, esta sección rígida porosa (9) se llena de partículas de carbono (19), una vez que la capa de carbono (8) ha alcanzado un espesor determinado. La porosidad de esta sección rígida porosa (9) puede variar de 0,2 a 0,8 (medida mediante métodos convencionales tales como la estimación del volumen diferencial). Preferentemente, este valor de porosidad se determinará como un compromiso entre la tasa de producción de carbono esperada y el tiempo transcurrido entre los ciclos de eliminación de carbono. La altura de la sección rígida porosa (9) dependerá de la capacidad de producción de carbono del sistema y varía generalmente entre 1 y 50 centímetros, aproximadamente. Preferentemente, la sección rígida porosa (9) será de una cerámica, un material metálico, cuarzo o cualquier otro material compatible con una atmósfera rica en hidrógeno a temperaturas iguales o inferiores a 1200 °C.

A continuación, las partículas de carbono (19) serán conducidas desde la sección rígida porosa (9) hasta al menos un recipiente adecuado para recogerlas. Preferentemente, el equipo comprenderá al menos dos recipientes o tanques (10) situados en la parte superior del reactor de metal líquido, uno opuesto al otro, que se extienden hacia el exterior del reactor. Estos recipientes (10) tendrán el tamaño suficiente para permitir la recogida de todas las partículas de carbono (19) procedentes de la sección rígida porosa (9). Preferentemente, las partículas de carbono (19) serán impulsadas por un eje mecánico (12), el cual desplazará de forma alternativa la sección rígida porosa (9) de un recipiente (10) al otro, tal como se muestra en las figuras 2 y 3. Las partículas de carbono (19) que constituyen la sección rígida porosa (9) caerán entonces (generalmente por gravedad) en los recipientes (10) ayudadas, si es necesario, por la vibración del eje mecánico (12) o cualquier otro medio dinámico tal como la circulación de un gas inerte. Las partículas de carbono (19) recogidas en los recipientes (10) se retirarán después del reactor de metal líquido, por ejemplo, mediante al menos una salida de extracción de carbono (11) situada en cada uno de los recipientes (10).

Preferentemente, la sección rígida porosa (9) tendrá al menos un tamaño que es el doble del de la sección transversal del reactor a fin de permitir la recogida de las partículas de carbono (19) en la sección porosa rígida (9) al mismo tiempo que las partículas de carbono (19) son eliminadas por gravedad, potenciado esto con vibraciones mecánicas. Esto se muestra en las figuras 2 y 3.

La fase gaseosa resultante de la reacción atraviesa la sección rígida porosa (9) y sale del reactor por la parte superior, a través de un colector de salida de gas (16). Este colector de salida de gas (16) concentra el gas que comprende hidrógeno y otros hidrocarburos antes de salir del equipo a través de al menos una salida de mezcla de gases (17).

Preferentemente, entre la sección rígida porosa (9) y el colector de salida de gas (16) se sitúa también una sección de eliminación de partículas del gas que comprende una barrera de carbono (15). Dicha barrera de carbono (15) puede comprender laminados transversales, que serán preferentemente de una cerámica o un material metálico compatible con una atmósfera rica en hidrógeno y el material estructural de la piscina del reactor (13). Esta sección de eliminación de partículas del gas evitará el flujo de partículas de carbón (19) a la salida de gas (17) del equipo. De este modo, la corriente de gas que sale del reactor será una mezcla de gases rica en hidrógeno que podrá ser conducida para su aplicación directa o que podrá ser conducida a un proceso de acondicionamiento para purificar la corriente de hidrógeno y/o adaptar su temperatura y presión.

El equipo se puede diseñar para obtener caudales de hidrógeno (en términos de energía) de 100 W a 250 MW, aproximadamente. Además, será posible operar un solo reactor o múltiples reactores, dependiendo de los resultados por conseguir.

Asimismo las tasas de conversión del gas de hidrocarburo (preferentemente metano) en hidrógeno en el equipo reivindicado dependerán de la temperatura y la altura del medio de metal líquido (5), pudiendo alcanzar tasas de transformación de un 20 a un 80 %.

#### **Ejemplo de una realización particular de la invención**

En la siguiente tabla se describe una configuración preferente del reactor objeto de la presente invención para una aplicación a escala industrial que produce 6 toneladas por hora de hidrógeno, lo que corresponde a

aproximadamente 73 000 m<sup>3</sup>N/h de hidrógeno y 23,6 t/g de carbono, con estaño como metal líquido.

		Unidades
Altura de llenado de estaño	1	m
Volumen de estaño	213,2	m <sup>3</sup>
Presión del gas a la entrada	15	x 0,1 MPa (bar)
Retención de gas	0,153	m
Espesor de la sección porosa	0,07	m
Posición de la sección porosa respecto a la inyección de metano	1,16	m
Producción de hidrógeno	2,15	kg/s
Producción de carbono	6,46	kg/s
Caudal de entrada del metano	14,7	kg/s
Poder calorífico de los calentadores térmicos	58	MW
Temperatura del reactor	1100	°C
Sección transversal del reactor	213,2	m <sup>2</sup>
Conversión gas-H <sub>2</sub>	58,6	%
Ciclo de extracción de carbono	500	S

- 5 En este ejemplo, se alimentó un caudal de metano nominal de 14,7 kg/s al reactor de metal líquido a una presión de 1,5 MPa (15 bar). Preferentemente, el gas de hidrocarburo se precalienta hasta alcanzar una temperatura de entre 500 y 700 °C. A continuación, la corriente de gas de hidrocarburo precalentado entra en el reactor de metal líquido por la parte inferior de este, teniendo dicho reactor una sección transversal de 213,2 m<sup>2</sup>. En particular, se inyecta en una piscina del reactor que contiene un medio de metal líquido de 1 m de altura. En esta realización particular, el medio líquido consiste en estaño fundido y está a una temperatura de 1100 °C.
- 10 El gas de hidrocarburo inyectado en el medio de metal líquido se mueve hacia arriba por flotabilidad formando burbujas. Al mismo tiempo, el gas de hidrocarburo se descompone en hidrógeno (a una tasa de 2,15 kg/s) y carbono sólido (a una tasa de 6,46 kg/s). La conversión a hidrógeno en este caso es del 58,6 %, ya que funciona a 1100 °C.
- 15 Como resultado de la reacción de descomposición, el carbono producido se acumula en la parte superior del medio de metal líquido, y forma una capa de carbono en su superficie libre, que crecerá debido a la acumulación de partículas de carbono producidas durante el funcionamiento continuo del reactor de metal líquido. Por encima de la superficie libre del medio de metal líquido se sitúa una sección rígida porosa, en particular, a una altura de 1,16 m desde la inyección de metano. Esta esta sección rígida porosa se llena de partículas de carbono, una vez que la capa de carbono ha alcanzado un espesor de 0,07 m. A continuación, las partículas de carbono son impulsadas por un eje mecánico desde la sección rígida porosa a dos recipientes adecuados para recogerlas, uno opuesto al otro.
- 20 Las partículas de carbono recogidas en los recipientes se retiran después del reactor de metal líquido, por ejemplo, mediante al menos una salida de extracción de carbono situada en cada uno de los recipientes.
- 25 La fase gaseosa resultante de la reacción atraviesa la sección rígida porosa y sale del reactor por la parte superior, a través de un colector de salida de gas. Este colector de salida de gas concentra el gas que comprende hidrógeno y otros hidrocarburos antes de salir del dispositivo a través de al menos una salida de mezcla de gases. En esta realización particular, la altura de retención de gas es de 0,153 m. La corriente de gas que sale del reactor es una mezcla de gas rica en hidrógeno que contiene 6,08 kg/s de metano y 2,15 kg/s de hidrógeno (73,8 / 26,2 % en peso; 26,1 / 73,9 % en moles).
- 30

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la descomposición térmica directa de hidrocarburos en carbono sólido e hidrógeno que comprende:

- 5
- a. precalentar una corriente de gas de hidrocarburo llevando la corriente de gas hidrocarburo desde al menos una entrada de corriente de gas de hidrocarburo (1), situada en la parte superior de un reactor de metal líquido, a la parte inferior del reactor de metal líquido, a través de un conducto de precalentamiento (7) situado alrededor del perímetro externo del reactor de metal líquido, estando dicho conducto de precalentamiento (7) situado en el interior de un medio de aislamiento térmico (18), para obtener una corriente de gas de hidrocarburo precalentado a una temperatura de entre 500 y 700 °C;
- 10
- b. inyectar la corriente de gas de hidrocarburo precalentado obtenida en la etapa (a) en el reactor de metal líquido, en particular, en una piscina de reactor (13) del reactor de metal líquido que contiene un medio de metal líquido (5), donde dicha inyección tiene lugar en la parte inferior del reactor de metal líquido a través de una sección porosa o un conjunto de orificios de inyección de gas (3);
- 15
- c. el gas de hidrocarburo inyectado en el reactor de metal líquido de la etapa (b) se mueve hacia arriba por flotabilidad formando un flujo multifásico, un gas de hidrocarburo que comprende hidrógeno y carbono sólido, al mismo tiempo que el medio de metal líquido (5) en el interior de la piscina del reactor se mantiene a una temperatura comprendida entre 900 y 1200° C;
- 20
- d. el carbono sólido obtenido en la etapa (c) se acumula en la parte superior de la piscina del reactor, sobre la superficie libre del medio de metal líquido (5) situado en el interior del reactor de metal líquido, y forma una capa de carbono (8) compuesta por partículas sólidas de carbono (19);
- e. una vez que la capa de carbono (8) alcanza un espesor determinado, las partículas de carbono (19) que constituyen la capa de carbono (8) se desplazan a al menos un sistema de extracción de carbono que consiste en una sección rígida porosa (9) situada en la parte superior del reactor de metal líquido, por encima de la superficie libre del medio de metal líquido (5), desde la cual las partículas de carbono (19) son conducidas a al menos un recipiente (10) para recoger las partículas de carbono;
- 25
- f. al mismo tiempo, el gas que comprende hidrógeno obtenido en la etapa (c) sale de la piscina del reactor a través de la sección rígida porosa (9) y se recoge en un colector de salida de gas (16) desde donde el gas que comprende hidrógeno sale finalmente del reactor de metal líquido.
- 30

2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde la temperatura en el interior de la piscina del reactor se alcanza mediante al menos un calentador térmico (4) situado en el interior de la piscina del reactor (13).

35 3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, donde el espesor de la capa de carbono (8) obtenida en la etapa (c) es de entre 1 y 15 cm.

40 4. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde se facilita la conducción de las partículas de carbono (19) hacia el recipiente para recoger dichas partículas de carbono (19) mediante un movimiento de vibración generado por un eje mecánico (12).

5. Un dispositivo para llevar a cabo el proceso reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende:

- 45
- a. un conducto de precalentamiento (7) que comprende al menos una entrada de gas de hidrocarburo (1) situada en la parte superior del reactor de metal líquido y al menos una salida de gas de hidrocarburo situada en la parte inferior del reactor de metal líquido correspondiente a la entrada de gas de hidrocarburo al reactor de metal líquido y, en particular, a una piscina del reactor (13) diseñada para contener un medio de metal líquido (5), donde dicho conducto de precalentamiento (7) está situado alrededor del perímetro externo del reactor de metal líquido y en el interior de un medio de aislamiento térmico (18);
- 50
- b. el reactor de metal líquido comprende además al menos un calentador térmico (4) situado en el interior de la piscina del reactor (13) para inducir una temperatura homogénea en el interior del reactor de metal líquido;
- c. además, en la parte superior del reactor de metal líquido, se sitúa al menos un sistema de extracción de carbono que consiste en una sección rígida porosa (9), estando dicha sección rígida porosa conectada a al menos un recipiente (10) adecuado para recoger partículas de carbono;
- 55
- d. por último, la sección rígida porosa (9) incorpora también, en la parte superior de esta, una barrera de carbono (15) diseñada para la retención de las partículas de carbono (19), donde dicha barrera de carbono (15) separa la sección rígida porosa (9) de un colector de salida de gas (16).

60 6. El dispositivo de acuerdo con la reivindicación 5, donde la conexión entre la sección rígida porosa (9) y el recipiente (10) adecuado para recoger partículas de carbono, incorpora adicionalmente medios mecánicos (12) para facilitar el movimiento de las partículas sólidas de carbono (19).

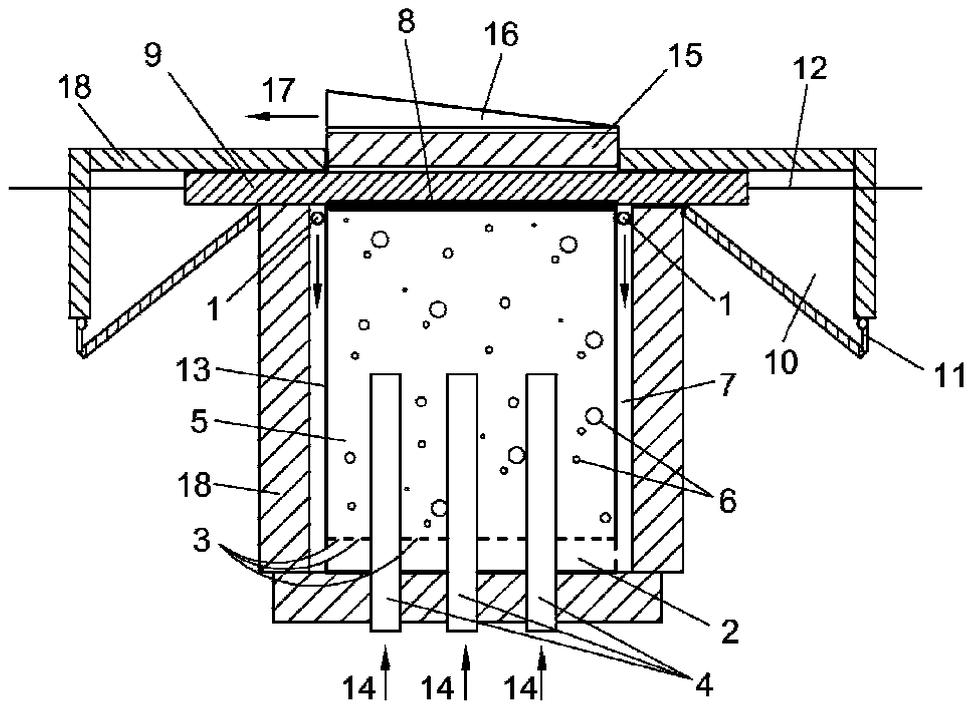


FIG. 1

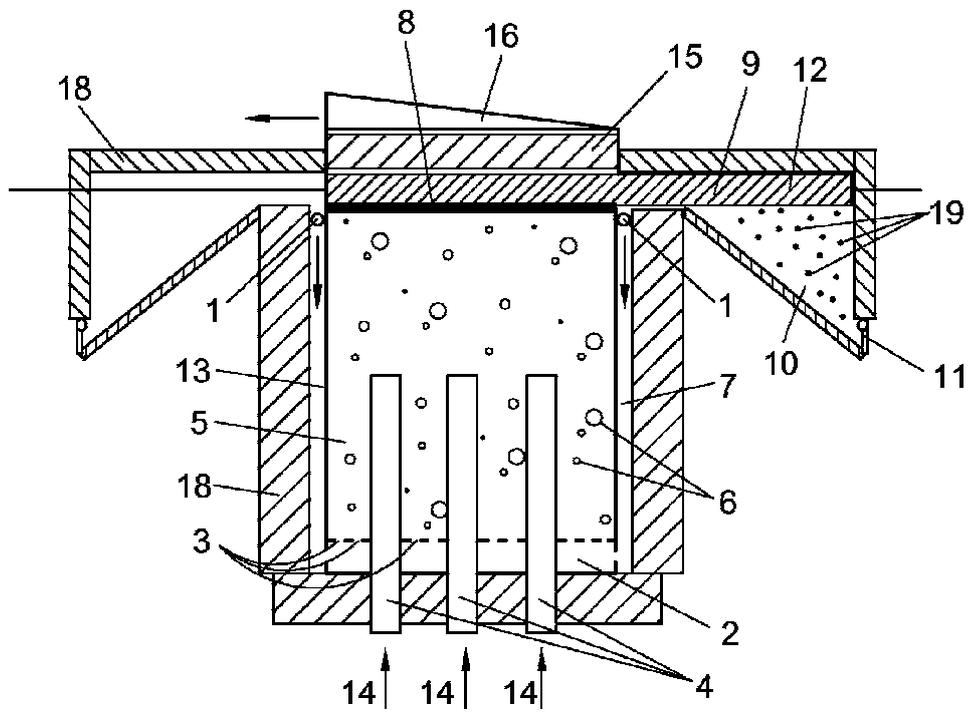


FIG. 2

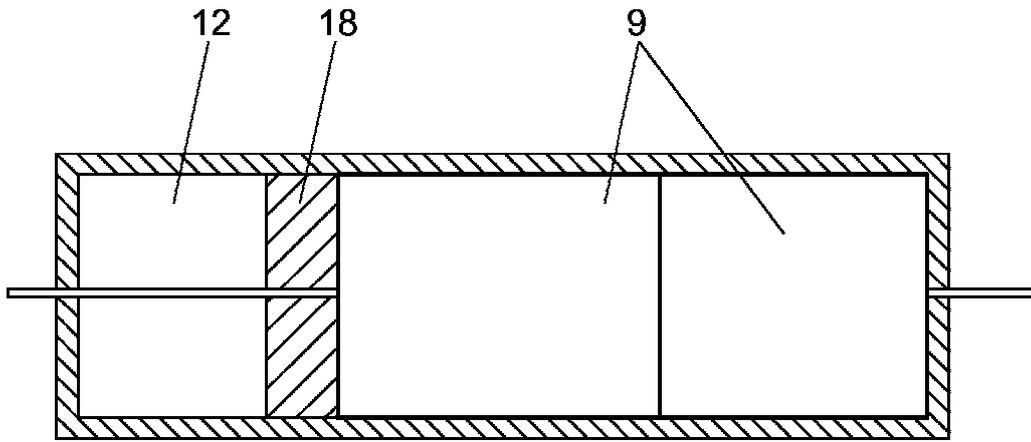


FIG. 3