

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 969 207**

51 Int. Cl.:

C01B 3/40 (2006.01)

B01J 23/63 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.11.2017 PCT/US2017/061783**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.05.2019 WO19099001**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.11.2017 E 17809119 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.10.2023 EP 3710400**

54 Título: **Proceso para el reformado de metano**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
17.05.2024

73 Titular/es:

**GAS TECHNOLOGY INSTITUTE (100.0%)
1700 S Mount Prospect Road
Des Plaines, IL 60018, US**

72 Inventor/es:

**MARKER, TERRY L.;
LINCK, MARTIN B.;
WANGEROW, JIM y
ORTIZ-TORAL, PEDRO**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 969 207 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso para el reformado de metano

- 5 Esta invención se realizó con el apoyo del gobierno en virtud de la concesión DE-EE-0007009 del Departamento de Energía de los EE. UU. El gobierno posee ciertos derechos sobre la invención.

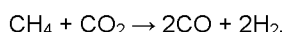
Campo de la invención

- 10 Aspectos de la invención se refieren a procesos para el reformado de metano y, más particularmente, a la reacción del metano con CO₂ y H₂O como combinación de oxidantes, en presencia de un catalizador que contiene un metal noble, para producir un producto de gas de síntesis que comprende H₂ y CO.

Descripción de la técnica relacionada

- 15 La búsqueda continua de alternativas al petróleo crudo, para la producción de combustibles de hidrocarburos depende cada vez más de una serie de factores. Estos incluyen la disminución de las reservas de petróleo, mayores demandas de energía previstas y mayores preocupaciones sobre las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) procedentes de fuentes de carbono no renovables. En vista de su abundancia en reservas de gas natural, así como en corrientes de gas obtenidas de fuentes biológicas (biogás), el metano se ha convertido en el foco de una serie de posibles rutas para proporcionar hidrocarburos líquidos. Un proceso comercial clave para convertir metano en combustibles implica una primera etapa de conversión para producir gas de síntesis (sintegás), seguido de una segunda, etapa de síntesis de Fischer-Tropsch (FT) aguas abajo. En esta segunda etapa, el gas de síntesis que contiene una mezcla de hidrógeno (H₂) y monóxido de carbono (CO) se somete a sucesivas escisiones de enlaces C-O y formación de enlaces C-C con la incorporación de hidrógeno. Este mecanismo prevé la formación de hidrocarburos, y en particular de alcanos de cadena lineal, con una distribución de pesos moleculares que se puede controlar hasta cierto punto variando las condiciones de reacción de FT y las propiedades del catalizador. Dichas propiedades incluyen el tamaño de los poros y otras características del material de soporte. La elección del catalizador puede afectar al rendimiento del producto de FT en otros aspectos. Por ejemplo, los catalizadores FT a base de hierro tienden a producir más oxigenados, mientras que el rutenio como metal activo tiende a producir exclusivamente parafinas.

- Con respecto a la primera etapa de conversión, aguas arriba de FT, los procesos conocidos para la producción de sintegás a partir de metano incluyen el reformado por oxidación parcial y el reformado autotérmico (ATR), basado en la oxidación exotérmica del metano con oxígeno. El reformado de metano con vapor (SMR), por el contrario, utiliza vapor como agente oxidante, de modo que la termodinámica es significativamente diferente, no sólo porque la producción de vapor en sí misma puede requerir una inversión de energía, sino también porque las reacciones que involucran metano y agua son endotérmicas. Más recientemente, también se ha propuesto utilizar dióxido de carbono (CO₂) como agente oxidante para metano, de modo que el sintegás deseado se forme mediante la reacción del carbono en su forma más oxidada con el carbono en su forma más reducida, de acuerdo con:



- Esta reacción se ha denominado "reformado seco" de metano y, debido a que es altamente endotérmica, la termodinámica para el reformado seco de metano es menos favorable en comparación con el ATR o incluso el SMR. Sin embargo, el consumo estequiométrico de un mol de dióxido de carbono por mol de metano tiene el potencial de reducir la huella de carbono global de la producción de combustible líquido, proporcionando un consumo "más ecológico" de metano. Esta tasa de consumo de CO₂ por mol de alimentación aumenta en el caso de reformado de hidrocarburos superiores (por ejemplo, parafinas C₂-C₆), que puede ser deseado, por ejemplo, si el objetivo es la producción de hidrógeno (por ejemplo, para procesos de refinación). En cualquier caso, sin embargo, la barrera termodinámica sigue siendo un desafío importante y se refiere al hecho de que el CO₂ está completamente oxidado y es muy estable, de modo que se necesita una cantidad significativa de energía para su activación como oxidante. En vista de esto, se han investigado varios sistemas catalizadores para superar la barrera de energía de activación para el reformado seco de metano, y se resumen, por ejemplo, en una revisión de Lavoie (FRONTIERS IN CHEMISTRY (noviembre de 2014), Vol. 2 (81): 1-17), identificando los sistemas catalizadores heterogéneos como los más populares en términos de enfoques catalíticos para llevar a cabo esta reacción.

- Considerando que los catalizadores a base de níquel han demostrado eficacia en términos de reducir la energía de activación para la reacción de reformado seco anterior, en Lavoie también se ha notificado una alta tasa de deposición de carbono (coquización) de estos catalizadores. La conversión no deseada de metano en carbono elemental puede ocurrir mediante craqueo de metano (CH₄ → C + 2H₂) o la reacción de Boudouard (2CO → C + CO₂) a las temperaturas de reacción normalmente requeridas para el reformado seco de metano. Por lo tanto, aunque esta reacción ha sido investigada como una ruta prometedora para la producción de sintegás, la comercialización de esta tecnología, a diferencia de otras tecnologías de reformado tales como ATR y SMR, sigue sin realizarse. Esto se debe en gran parte a las altas tasas de formación de carbono y la consiguiente desactivación de los catalizadores mediante coquización, como se encuentra en el uso de sistemas catalizadores de reformado seco que funcionan en condiciones propuestas

hasta la fecha. Finalmente, considerando que otras tecnologías de reformado convencionales han demostrado ser económicamente viables, estos procesos, y particularmente SMR, se sabe que requieren importantes gastos de capital y operativos para la eliminación del azufre y otros venenos de los catalizadores utilizados. De otro modo, no se pueden lograr períodos de operación comercialmente aceptables con una carga de catalizador dada. Se han buscado, pero no se han conseguido, soluciones satisfactorias a estos y otros problemas relacionados con el reformado convencional de hidrocarburos para la producción de sintegás y/o hidrógeno.

El documento WO 2015/183200 A1 divulga un catalizador de metal de transición que contiene un metal de iridio activo en un contenido de menos del 5 al 5 % en peso y un soporte de solución sólida a base de ceria en un contenido de más del 95 % en peso. El soporte de solución sólida a base de ceria incluye CeO_2 puro o incluye tanto CeO_2 como M_xO_y , en el que M es lantano (La), praseodimio (Pr), circonio (Zr) o titanio (Ti), $1 \leq x \leq 6$ y $2 \leq y \leq 11$. También se divulga un método de deposición-precipitación, un método de coprecipitación y un método de precipitación secuencial para preparar dicho catalizador.

El documento US 7 166 268 B2 divulga un catalizador empleado adecuadamente en una variedad de procesos de reformado de hidrocarburos y un proceso de reformado de hidrocarburos que incluye el empleo del catalizador en la producción de hidrógeno o gas de síntesis. El catalizador de reformado de hidrocarburos contiene un portador de alúmina que contiene óxido de cerio y, portado en el portador, el componente (a), el componente (b) y el componente (c) opcional, siendo el componente (a) al menos un elemento del grupo del platino seleccionado entre rutenio, platino, rodio, paladio e iridio; siendo el componente (b) cobalto y/o níquel, siendo el componente (c) un metal alcalinotérreo. Cuando se realiza reformado con vapor, reformado autotérmico, reformado por oxidación parcial o reformado con dióxido de carbono de hidrocarburos mediante el empleo del catalizador, se puede producir hidrógeno o gas de síntesis.

El documento EP 1 852 181 A1 divulga un catalizador de reformado de hidrocarburos que se prepara haciendo que al menos un componente de metal noble seleccionado entre un componente de rutenio, un componente de platino, un componente de rodio, un componente de paladio y un componente de iridio esté soportado sobre un soporte que contiene óxido de manganeso, alúmina, y al menos un compuesto seleccionado entre óxido de lantano, óxido de cerio y óxido de circonio, o un portador que contenga óxido de silicio, óxido de manganeso y alúmina. Mediante el uso del catalizador de reformado, se produce hidrógeno mediante reformado con vapor (1), reformado autotérmico (2), reformado por oxidación parcial (3) o reformado con dióxido de carbono (4). Un sistema de pila de combustible está constituido por un reformador que emplea el catalizador de reformado y una pila de combustible que emplea, como combustible, hidrógeno producido por el reformador.

El documento CN 106 475 096 A divulga un método para preparar un catalizador nanométrico de metal precioso a base de óxido de cerio, el catalizador preparado mediante el método y aplicación del catalizador.

El documento US 2017/001176 A1 divulga catalizadores capaces de catalizar el reformado seco de metano. Los catalizadores tienen una estructura de núcleo-cubierta con la cubierta rodeando el núcleo. La cubierta tiene una fase de óxido metálico redox que incluye un dopante metálico incorporado en la estructura reticular de la fase de óxido metálico redox. Uno o varios metales activos se depositan sobre la superficie de la cubierta.

Sumario de la invención

La invención se define en la reivindicación independiente 1. Otras realizaciones se describen en las reivindicaciones dependientes.

Aspectos de la invención están asociados con el descubrimiento de catalizadores y procesos para convertir metano y/u otros hidrocarburos en gas de síntesis (es decir, una mezcla gaseosa que comprende H_2 y CO) haciendo reaccionar al menos una porción de dichos hidrocarburos con CO_2 . De acuerdo con una reacción de reformado con CO_2 -vapor, al menos una segunda porción del o de los hidrocarburos (por ejemplo, que comprende el mismo hidrocarburo o hidrocarburos que en la primera porción) reacciona con H_2O (vapor), mejorando así la termodinámica general del proceso, en términos de reducción de la endotermia (ΔH) y el aporte de energía requerido, en comparación con el reformado seco "puro" en el que no hay H_2O presente. Los catalizadores representativos poseen ventajosamente una alta actividad y de este modo pueden alcanzar niveles significativos de conversión de hidrocarburos (por ejemplo, metano) a temperaturas inferiores a las utilizadas convencionalmente para el reformado seco. Estos altos niveles de actividad, junto con el uso de H_2O para proporcionar al menos una porción del oxidante, contribuyen a un entorno operativo general mediante el cual se reduce la formación de coque y la vida útil del catalizador puede prolongarse significativamente.

Aún otras ventajas importantes radican en la tolerancia al azufre de los catalizadores descritos en el presente documento, de modo que un pretratamiento de una materia prima que contiene metano (por ejemplo, gas natural), u otra materia prima que contiene hidrocarburos, para reducir la concentración de H_2S y otros contaminantes que contienen azufre no se requieren de acuerdo con realizaciones preferidas, o al menos no es tan riguroso como en las tecnologías de reformado convencionales. También, en la medida en que la eliminación del azufre aguas abajo pueda ser deseable, como antes de una etapa de conversión FT, esto puede simplificarse mucho, considerando que todos o

al menos una porción sustancial de los contaminantes que contienen azufre distintos de H_2S , tales como mercaptanos, se puede oxidar en reacción de reformado con CO_2 -vapor como se describe en el presente documento a SO_2 , convirtiendo así el tratamiento estándar de gases ácidos (por ejemplo, depuración) en una opción adecuada y relativamente sencilla para dicha eliminación de azufre aguas abajo.

En conjunto, las mejoras asociadas con los procesos y catalizadores descritos en el presente documento son de importancia comercial en términos de convertir el reformado con CO_2 y vapor (es decir, "procesos de reformado con CO_2 -vapor"), en una alternativa económicamente viable a las tecnologías convencionales tales como el reformado autotérmico (ATR) y el reformado de metano con vapor (SMR). Asimismo, el gas de síntesis de acuerdo con estos procesos se puede producir con una proporción molar $\text{H}_2:\text{CO}$ favorable (por ejemplo, aproximadamente 2:1) para el procesamiento posterior mediante la reacción de Fischer-Tropsch (FT), o al menos con una proporción molar que pueda ajustarse fácilmente para lograr dichos valores favorables.

Estas y otras realizaciones, aspectos y ventajas relacionados con la presente invención son evidentes a partir de la siguiente descripción detallada.

Breve descripción de los dibujos

Puede adquirirse una comprensión más completa de las realizaciones ilustrativas de la presente invención y las ventajas de la misma haciendo referencia a la siguiente descripción en consideración de las figuras adjuntas, en las que se utilizan los mismos números de referencia para identificar las mismas características.

Las figuras 1A y 1B representan esquemas de flujo que ilustran procesos representativos como se describe en el presente documento.

La figura 2 ilustra la alta actividad, en términos de conversión de metano, de catalizadores como se describen en el presente documento.

La figura 3 ilustra la relación entre la proporción molar $\text{H}_2:\text{CO}$ del producto de gas de síntesis y la proporción molar $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ de la mezcla gaseosa en el reactor (como alimentación combinada) a diferentes temperaturas de reacción, en el caso de procesos de reformado con CO_2 -vapor representativos.

Las figuras 4 y 5 ilustran la estabilidad operativa a largo plazo de los catalizadores como se describe en el presente documento, en un proceso de reformado con CO_2 -vapor durante un período operativo prolongado.

Se debe entender que las figuras presentan ilustraciones de procesos y ciertos resultados y parámetros y/o principios involucrados asociados. Para facilitar la explicación y la comprensión, las figuras 1A y 1B proporcionan una visión general simplificada, con la comprensión de que estas figuras y elementos mostrados no necesariamente están dibujados a escala. No se muestran las válvulas, la instrumentación y otros equipos y sistemas que no son esenciales para la comprensión de los diversos aspectos de la invención. Como es fácilmente evidente para un experto en la materia que tenga conocimiento de la presente divulgación, procesos para convertir hidrocarburos tales como metano, mediante reformado con CO_2 -vapor, tendrán configuraciones y elementos determinados, en parte, por su uso específico.

Descripción detallada

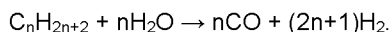
Las expresiones "% en peso" y "% en moles" se utilizan en el presente documento para designar porcentajes en peso y porcentajes molares, respectivamente. Las expresiones "ppm en peso" y "ppm en moles" designan partes por millón en peso y molares, respectivamente. Para gases ideales, "% en moles" y "ppm en moles" son iguales a porcentajes en volumen y partes por millón en volumen, respectivamente.

El término "mezcla gaseosa" se refiere a la mezcla que comprende al menos un hidrocarburo tal como metano y que también comprende CO_2 como oxidante, que se somete a reformado con CO_2 -vapor (con agua que también está presente en la mezcla gaseosa) por contacto con un catalizador como se describe en el presente documento. El término "mezcla gaseosa" se refiere generalmente a que esta mezcla está completamente o al menos predominantemente en fase gaseosa en las condiciones utilizadas para reformado con CO_2 -vapor, incluyendo las temperaturas y presiones descritas en el presente documento como adecuadas para estas reacciones. El término "mezcla gaseosa" no excluye la presencia de compuestos en esta mezcla que, como el agua, son líquidos en condiciones de temperatura y presión ambiente. Dichos compuestos pueden incluir hidrocarburos que se encuentran en combustibles líquidos, incluida la nafta y los combustibles para aviones, por ejemplo, hidrocarburos $\text{C}_6\text{-C}_{16}$.

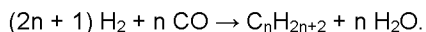
La presente invención se refiere a un proceso para producir gas de síntesis mediante un proceso de "reacción de reformado con CO_2 -vapor" como se define en la reivindicación 1.

En el proceso de la invención una combinación de CO_2 y H_2O sirven como oxidantes, en vista de la mezcla gaseosa que comprende, además, H_2O . Por lo tanto, la reacción es una "reacción de reformado con CO_2 -vapor", que también

incluye el reformado con vapor como ruta para producir sintegás a partir de metano y/u otros hidrocarburos, que en el caso de los alcanos, por ejemplo, se puede generalizar como:



Mientras que la proporción molar $H_2:CO$ teórica de un producto de gas de síntesis formado a partir del reformado seco de metano es 1, la adición de reformado con vapor, en el reformado con CO_2 -vapor de metano, proporciona ventajosamente el potencial de aumentar esta relación molar a valores más favorables para la síntesis de Fischer-Tropsch aguas abajo para producir hidrocarburos líquidos, de acuerdo con:



A partir de esto, se puede observar que hidrocarburos C_4^+ , tales como hidrocarburos C_4-C_{12} , que son deseables como combustibles líquidos o componentes de combustibles líquidos, se forman idealmente a proporciones molares $H_2:CO$ que se aproximan a 2. De forma importante, el uso de vapor (H_2O) como oxidante en combinación con CO_2 proporciona un "mango" o parámetro de control ventajoso para ajustar la proporción molar $H_2:CO$ del producto del gas de síntesis en una amplia gama de condiciones de reformado con CO_2 -vapor. De hecho, para cualquier conjunto dado de dichas condiciones (por ejemplo, condiciones dentro del reactor tales como temperatura, presión, velocidad espacial horaria en peso y formulación del catalizador) bajo el cual se llevan a cabo las reacciones de reformado con CO_2 y vapor combinadas, se puede establecer una relación entre la proporción molar $H_2O:CO_2$ de la mezcla gaseosa (por ejemplo, alimentación combinada del reactor) y la proporción molar $H_2:CO$ del producto de gas de síntesis (por ejemplo, efluente del reactor). Considerando que el reformado seco y el reformado con vapor de hidrocarburos distintos del metano producen H_2 y CO en otras proporciones molares, direccionalmente se pueden lograr los mismos cambios o ajustes en los rendimientos del producto variando las cantidades relativas de los oxidantes H_2O y CO_2 en la mezcla gaseosa que se somete a reformado con CO_2 -vapor. Por consiguiente, realizaciones de la invención se refieren a un proceso de reformado con CO_2 -vapor que comprende determinar una proporción molar $H_2:CO$ del producto de gas de síntesis y, basándose en la proporción molar $H_2:CO$, ajustar una proporción molar $H_2O:CO_2$ de la mezcla gaseosa hacia una proporción molar $H_2:CO$ objetivo del producto de gas de síntesis, por ejemplo, una proporción molar $H_2:CO$ objetivo de 2:1, o de lo contrario, una proporción molar $H_2:CO$ objetivo varía generalmente de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 2,5:1, normalmente de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 2,3:1 y, a menudo, de aproximadamente 1,8:1 a aproximadamente 2,2:1.

Más específicamente, la proporción molar $H_2O:CO_2$ de la mezcla gaseosa se puede aumentar para aumentar, hacia la proporción molar $H_2:CO$ objetivo, una proporción molar $H_2:CO$ observada del producto de gas de síntesis que está por debajo del objetivo. Por el contrario, la proporción molar $H_2O:CO_2$ de la mezcla gaseosa se puede disminuir para disminuir, hacia la proporción molar $H_2:CO$ objetivo, una proporción molar $H_2:CO$ observada del producto de gas de síntesis que está por encima del objetivo. Cualquier ajuste de este tipo en la proporción molar $H_2O:CO_2$ de la mezcla gaseosa se puede realizar, por ejemplo, ajustando el o los caudales de uno o más componentes de la mezcla gaseosa (por ejemplo, alimentación combinada), tal como una o más materias primas que contienen metano (o materias primas que contienen hidrocarburos en general), un oxidante que contiene CO_2 y un oxidante que contiene H_2O , en relación con el o los caudales de uno o más otros de dichos componentes. De acuerdo con un ejemplo específico, la proporción molar $H_2O:CO_2$ de la alimentación combinada al reactor puede aumentarse o disminuirse, aumentando o disminuyendo, respectivamente, el caudal de vapor (como el oxidante que contiene H_2O), dando como resultado, de este modo, un aumento o disminución respectivo en la proporción molar $H_2O:CO_2$ de la mezcla gaseosa.

Además de proporcionar la capacidad de controlar la proporción molar $H_2:CO$ del producto de gas de síntesis en un intervalo de valores favorable, el uso de vapor (H_2O) como oxidante en combinación con CO_2 además reduce sorprendentemente la tasa de formación de carbono (coque) en comparación con el reformado seco puro, prolongando así la vida útil de los catalizadores como se describe en el presente documento. Por consiguiente, realizaciones adicionales de la invención se refieren a un proceso de reformado con CO_2 -vapor en el que la tasa de formación de carbono (por ejemplo, utilizando proporciones o concentraciones/presiones parciales adecuadas de oxidantes CO_2 y H_2O , en combinación con un catalizador como se describe en el presente documento) es menor que la tasa de formación de carbono de un proceso de referencia (es decir, proceso de reformado seco de referencia), en el que todos los parámetros se mantienen iguales, excepto por la sustitución de H_2O en la mezcla gaseosa (por ejemplo, alimentación combinada del reactor) con una cantidad equimolar de oxígeno como CO_2 (es decir, sustitución de los moles de H_2O con $\frac{1}{2}$ de los moles de CO_2). Junto con esta formación de carbono comparativamente menor en relación con el proceso de referencia, el producto de gas de síntesis puede tener una proporción molar H_2/CO como se describe en el presente documento (por ejemplo, de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 2,3:1).

Los catalizadores como se describen en el presente documento presentan además un grado sorprendente de tolerancia al azufre, lo cual es particularmente ventajoso, por ejemplo, en el caso de materias primas que contienen metano que comprendan o se deriven de gas natural que, dependiendo de su fuente, pueden contener una concentración significativa (por ejemplo, varios porcentajes en peso por volumen o más) de H_2S . A este respecto, los procesos convencionales de reformado de metano con vapor (SMR) requieren un tratamiento previo para reducir el contenido total de azufre de la alimentación a menos de 1 ppm en moles para proteger el catalizador del envenenamiento por azufre. Por el contrario, de acuerdo con realizaciones representativas de la presente invención,

la mezcla gaseosa o cualquiera de sus componentes, particularmente la materia prima que contiene hidrocarburos, no está sujeta, o de otro modo no ha sido sometida a, una etapa de pretratamiento de eliminación de azufre. Dichas realizaciones proporcionan beneficios económicos sustanciales respecto a procesos conocidos con estrictos requisitos de desulfuración y gastos asociados, según sea necesario para lograr una vida útil favorable del catalizador. A diferencia de dichos procesos conocidos, una mezcla gaseosa en un proceso de reformado con CO_2 -vapor como se describe en el presente documento puede comprender azufre generalmente a cualquier concentración representativa de la fuente de la materia prima de hidrocarburos, tal como gas natural, que no se ha sometido a un tratamiento previo para la eliminación de azufre, pero también tiene en cuenta la posible dilución del azufre cuando se combina con otros componentes de la mezcla gaseosa (por ejemplo, CO_2) que tiene una menor concentración de azufre. Por ejemplo, la mezcla gaseosa puede comprender generalmente al menos aproximadamente 1 ppm en moles (por ejemplo, de aproximadamente 1 ppm en moles a aproximadamente 10 % en moles) de azufre total (por ejemplo, como H_2S y/u otros contaminantes que contienen azufre). La mezcla gaseosa puede comprender normalmente al menos aproximadamente 10 ppm en moles (por ejemplo, de aproximadamente 10 ppm en moles a aproximadamente 1 % en moles) y a menudo al menos aproximadamente 100 ppm en moles (por ejemplo, de aproximadamente 100 ppm en moles a aproximadamente 1000 ppm en moles) de azufre total. Por ejemplo, un intervalo de aproximadamente 500 ppm en moles a aproximadamente 1000 ppm en moles de azufre total, de acuerdo con realizaciones particulares, generalmente no representa un, o al menos un insignificante, efecto adverso sobre la estabilidad de los catalizadores de reformado como se describe en el presente documento.

Con respecto a la tolerancia al azufre de los catalizadores descritos en el presente documento, aspectos adicionales de la invención están asociados con el descubrimiento de que niveles (concentraciones) más altos de azufre en la mezcla gaseosa pueden compensarse aumentando la temperatura de reacción, es decir, temperatura del lecho de catalizador como se describe en el presente documento, contenido en un reactor. Esto es, se ha descubierto que el aumento de las concentraciones de azufre afecta la actividad del catalizador, medida por la disminución de la conversión de metano y/u otro u otros hidrocarburos en la mezcla gaseosa, si todos los demás parámetros operativos permanecen sin cambios. Sin embargo, el nivel de conversión deseado se puede restaurar aumentando la temperatura de reacción. Por ejemplo, en ciertas condiciones operativas, un aumento de 28 °C (50 °F) puede ser suficiente para restaurar la pérdida de actividad del catalizador que acompaña a una concentración de 800 ppm en moles de H_2S en la mezcla gaseosa, en relación con la actividad sin nada de azufre en la mezcla gaseosa. Por consiguiente, realizaciones de la invención se refieren a un proceso de reformado con CO_2 -vapor como se describe en el presente documento que comprende determinar una conversión de metano y/u otro u otros hidrocarburos (por ejemplo, una conversión de hidrocarburos C_1 - C_4 combinados o hidrocarburos C_1 - C_3 combinados), o determinar de otro modo un nivel de azufre (tal como un nivel de H_2S) en la mezcla gaseosa o producto de gas de síntesis y, basándose en la conversión o el nivel de azufre, ajustar la temperatura de reacción hacia una conversión objetivo de metano y/u otro u otros hidrocarburos, por ejemplo, una conversión objetivo de al menos aproximadamente el 75 % (por ejemplo, cualquier valor de conversión específico en el intervalo de aproximadamente el 75 % a aproximadamente el 100 %), tal como una conversión objetivo de al menos aproximadamente el 85 % (por ejemplo, cualquier valor de conversión específico en el intervalo de aproximadamente el 85 % a aproximadamente el 99 %).

De forma importante, sin embargo, dichas disminuciones en la actividad de los catalizadores descritos en el presente documento, que acompañan a aumentos en la concentración de azufre en la mezcla gaseosa, no van acompañados de ninguna pérdida apreciable en la estabilidad del catalizador. Esto es, los aumentos de temperatura del reactor de compensación, como se describe en el presente documento para compensar los niveles más altos de azufre, no afectan significativamente a la capacidad del catalizador para lograr un rendimiento operativo estable durante un período prolongado. Este hallazgo es contrario a las expectativas basadas en tecnologías de reformado convencionales, en las que se debe evitar la presencia de cantidades incluso pequeñas (por ejemplo, niveles de ppm en moles) de azufre en las alimentaciones para evitar la desactivación y la costosa sustitución prematura del catalizador. Una tolerancia característica al azufre, o estabilidad de la actividad en presencia de contaminantes que contienen azufre, de catalizadores como se describen en el presente documento se puede determinar de acuerdo con una prueba estándar en la que una pequeña carga de 5 a 100 gramos de muestra de catalizador en un reactor de lecho fijo y se pone en contacto con una mezcla de alimentación del 30 % en moles de metano, el 30 % en moles de CO_2 y el 30 % en moles de H_2O al que se le añaden 800 ppm en moles de H_2S . En esta prueba estándar, con condiciones de flujo de 0,7 h^{-1} de WHSV, una temperatura del lecho del catalizador de 788 °C (1450 °F) y una presión del reactor de 138 kPa (20 psig), una conversión del metano de al menos el 85 %, y preferentemente al menos el 95 %, se mantiene, a temperatura constante del lecho del catalizador, durante al menos 50 horas de funcionamiento, y más normalmente durante al menos 100 horas de funcionamiento, o incluso durante al menos 400 horas de funcionamiento.

La tolerancia o "robustez" de los catalizadores descritos en el presente documento se manifiesta además en una alta estabilidad frente a la desactivación en presencia de otros compuestos en la mezcla gaseosa, incluyendo hidrocarburos de mayor peso molecular tales como hidrocarburos aromáticos reactivos y/o hidrocarburos olefinicos que normalmente se consideran propensos a provocar la desactivación del catalizador mediante coquización. Por ejemplo, la mezcla gaseosa puede comprender hidrocarburos aromáticos y olefinicos en una cantidad combinada de generalmente al menos aproximadamente el 1 % en moles (por ejemplo, de aproximadamente el 1 % en moles a aproximadamente el 25 % en moles), tal como al menos aproximadamente el 3 % en moles (por ejemplo, de aproximadamente el 3 % en moles a aproximadamente el 20 % en moles) o más particularmente al menos

aproximadamente el 5 % en moles (por ejemplo, de aproximadamente el 5 % en moles a aproximadamente el 15 % en moles). A dichos niveles de hidrocarburos aromáticos y/u olefínicos, la estabilidad del catalizador puede presentarse de acuerdo con la misma prueba de estabilidad de la actividad definida anteriormente con respecto a la tolerancia al azufre, con la excepción de la mezcla de alimentación que contiene estas concentraciones de hidrocarburos aromáticos y/u olefínicos en contraposición a H_2S . Esta tolerancia de los catalizadores como se describe en el presente documento con respecto tanto al azufre como a los hidrocarburos reactivos permite el reformado de una amplia gama de materias primas que contienen hidrocarburos, incluyendo diversas fracciones (por ejemplo, nafta y combustible para aviones) obtenidas del refinado de petróleo crudo como se describe con mayor detalle a continuación.

De forma más general, la mezcla gaseosa, y en particular el componente de materia prima que contiene hidrocarburos de esta mezcla, puede comprender, además de metano, otros hidrocarburos tales como hidrocarburos C_2 , C_3 y/o C_4 (por ejemplo, etano, propano, propileno, butano y/o butenos) que pueden estar presentes en el gas natural y/u otras fuentes de metano). Como alternativa, los catalizadores como se describen en el presente documento pueden usarse para reformado con CO_2 -vapor de predominantemente, o solamente, hidrocarburos de mayor peso molecular, tal como en el caso de los hidrocarburos en mezcla gaseosa que comprenden, o que opcionalmente consisten en, uno cualquiera o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en un hidrocarburo C_4 , un hidrocarburo C_5 , un hidrocarburo C_6 , un hidrocarburo C_7 , un hidrocarburo C_8 , un hidrocarburo C_9 , un hidrocarburo C_{10} , un hidrocarburo C_{11} , un hidrocarburo C_{12} , un hidrocarburo C_{13} , un hidrocarburo C_{14} , un hidrocarburo C_{15} , un hidrocarburo C_{16} , un hidrocarburo C_{17} , un hidrocarburo C_{18} y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, los hidrocarburos en la mezcla gaseosa pueden comprender o consistir en, hidrocarburos C_4 - C_8 o C_4 - C_6 , en el caso del reformado con CO_2 -vapor de hidrocarburos en el intervalo de ebullición de la nafta (reformado de nafta). Como otro ejemplo, los hidrocarburos en la mezcla gaseosa pueden comprender o consistir en, hidrocarburos C_8 - C_{18} o C_8 - C_{14} , en el caso del reformado con CO_2 -vapor de hidrocarburos en el intervalo de ebullición del combustible para aviones (reformado de combustible para aviones). Dichos hidrocarburos en el intervalo de ebullición de la nafta y fracciones en el intervalo de ebullición del combustible para aviones se obtienen normalmente como productos del refinado del petróleo crudo y, por ende, pueden ser una fuente de contaminantes que contienen azufre en la mezcla gaseosa. En realizaciones representativas, la mezcla gaseosa puede comprender metano y/o cualquiera de los hidrocarburos descritos en el presente documento en una cantidad combinada generalmente de aproximadamente el 5 % en moles a aproximadamente el 85 % en moles, normalmente de aproximadamente el 10 % en moles a aproximadamente el 65 % en moles, y a menudo de aproximadamente el 20 % en moles a aproximadamente el 45 % en moles. La mezcla gaseosa puede comprender, además, CO_2 en una cantidad generalmente de aproximadamente el 8 % en moles a aproximadamente el 90 % en moles, normalmente de aproximadamente el 15 % en moles a aproximadamente el 75 % en moles y, a menudo, de aproximadamente el 20 % en moles a aproximadamente el 50 % en moles. La mezcla gaseosa puede comprender H_2O en una cantidad generalmente de aproximadamente el 15 % en moles a aproximadamente el 70 % en moles, normalmente de aproximadamente el 20 % en moles a aproximadamente el 60 % en moles y, a menudo, de aproximadamente el 25 % en moles a aproximadamente el 55 % en moles. El equilibrio de la mezcla gaseosa puede incluir contaminantes tales como H_2S y/u otros contaminantes con contenido de azufre como se ha descrito anteriormente.

En el caso de mezclas gaseosas que comprenden metano y/o hidrocarburos ligeros (por ejemplo, hidrocarburos C_2 - C_3 o C_2 - C_4), el producto de gas de síntesis del reformado con CO_2 -vapor puede usarse ventajosamente con una proporción molar H_2 :CO favorable en la producción aguas abajo de combustibles de hidrocarburos líquidos mediante síntesis de Fischer-Tropsch, como se ha descrito anteriormente. El gas de síntesis se puede utilizar, como alternativa, para otras aplicaciones aguas abajo asociadas con el reformado de metano con vapor (SMR) convencional. Por ejemplo, Tarun (INTERNATIONAL JOURNAL OF GREENHOUSE GAS CONTROL I (2007): 55-61) describe un proceso de producción de hidrógeno convencional que implica SMR. Si el reformado con CO_2 -vapor, como se describe en el presente documento, se aplica en la producción de hidrógeno, de acuerdo con las realizaciones de la invención, los procesos representativos pueden comprender además etapas de (i) someter el producto de gas de síntesis a una o más etapas de reacción de desplazamiento del gas de agua (WGS) para aumentar su contenido de hidrógeno y/o (ii) separar el efluente de la o las etapas de WGS, o separar de otro modo el producto de gas de síntesis sin intervenir la o las etapas de WGS, según sea el caso (por ejemplo, mediante adsorción por oscilación de presión (PSA) o separación por membrana), para proporcionar una corriente de producto enriquecida con hidrógeno y una corriente de gas de cola de PSA empobrecida en hidrógeno. La corriente de producto enriquecida con hidrógeno puede usarse, a continuación, en un proceso de refinería convencional tal como un proceso de hidrotratamiento (por ejemplo, hidrodesulfuración, hidrocrackeo, hidroisomerización, etc.). La corriente de gas de cola de PSA empobrecida en hidrógeno puede separarse, a continuación, para recuperar hidrógeno y/o usarse como combustible de combustión para satisfacer al menos algunos de los requisitos de calentamiento del reformado con CO_2 -vapor. En otras realizaciones adicionales, el gas de cola de PSA que contiene CO y H_2 se puede pasar a una etapa de fermentación biológica para la producción de productos de fermentación tales como alcoholes (por ejemplo, etanol). El efluente gaseoso de la etapa de fermentación puede separarse, a continuación, para recuperar hidrógeno y/o usarse como combustible de combustión como se ha descrito anteriormente. Con respecto a la producción convencional de hidrógeno, la integración adicional de una etapa de fermentación biológica se describe, por ejemplo, en los documentos US 9605286; US 9.145.300; US 2013/0210096; y US 2014/0028598. Como alternativa a la integración en un proceso de producción de hidrógeno, el reformado con CO_2 -vapor como se describe en el presente documento puede usarse para proporcionar un producto de gas de síntesis que se usa directamente en la producción aguas abajo de productos de fermentación usando bacterias carboxidotróficas adecuadas (por ejemplo, de las especies *Clostridium*

autoethanogenum o *Clostridium ljungdahlii*). En cualquier caso, es decir, con o sin dicha integración, los microorganismos utilizados para la fermentación pueden ser tolerantes al azufre o incluso requerir azufre en el medio de cultivo celular, de modo que la tolerancia al azufre de los catalizadores como se describen en el presente documento puede ser particularmente ventajosa respecto a los catalizadores de reformado convencionales, en términos de compatibilidad y ahorro de costes asociados con la eliminación de, o al menos requisitos reducidos para, eliminación de azufre aguas arriba.

Por lo tanto, aspectos de la invención se refieren a procesos de reformado con CO_2 -vapor para producir un producto de gas de síntesis (es decir, que comprende tanto H_2 como CO , y opcionalmente otros gases tales como CO_2 , H_2O , y/o hidrocarburos sin convertir). En realizaciones representativas, una mezcla gaseosa que comprende metano y/u otro u otros hidrocarburos se puede proporcionar por lotes, pero preferentemente como un flujo continuo, a un reactor de proceso de reformado con CO_2 -vapor (en el que la alimentación o mezcla gaseosa comprende además CO_2 y agua). Un producto de gas de síntesis, a su vez, puede retirarse por lotes (si la mezcla gaseosa se proporciona por lotes), pero preferentemente como un flujo continuo (si la mezcla gaseosa se proporciona como un flujo continuo), del reactor.

Además de H_2 , CO y opcionalmente otros gases, agua (H_2O) también puede estar presente en el producto de gas de síntesis, aunque al menos una porción del agua que está presente en forma de vapor puede separarse fácilmente mediante enfriamiento/condensación, por ejemplo, aguas arriba de un reactor de síntesis de Fischer-Tropsch (reactor de FT) utilizado para convertir el producto del gas de síntesis en hidrocarburos líquidos. Ni agua ni CO_2 en el producto de gas de síntesis tiene un efecto sobre su proporción molar H_2/CO lo que, como se ha descrito anteriormente, es un parámetro importante para determinar la idoneidad del producto de gas de síntesis como corriente de alimentación directa al reactor de FT.

En los procesos representativos, una mezcla gaseosa que comprende metano y/u otro u otros hidrocarburos ligeros (por ejemplo, etano, etileno, propano y/o propileno) y CO_2 , así como opcionalmente H_2O , se pone en contacto con un catalizador que tiene actividad para llevar a cabo el reformado de dicho o dichos hidrocarburos. En particular, dichos hidrocarburos, por ejemplo, la mayoría de dichos hidrocarburos, pueden reformarse mediante su oxidación con parte o la totalidad del CO_2 y parte de todo el H_2O , de acuerdo con un proceso de reformado con CO_2 -vapor.

Como se ha descrito anteriormente, algunos aspectos de la invención están asociados con el descubrimiento de catalizadores de reformado para dichos procesos de reformado con CO_2 -vapor, presentando importantes ventajas, particularmente en términos de tolerancia al azufre y/o una tasa reducida de formación de carbono (coquización), en comparación con los catalizadores de reformado convencionales. Estas características, a su vez, reducen la tasa de desactivación del catalizador a través de mecanismos de envenenamiento y/o coquización que bloquean química y/o físicamente los sitios activos del catalizador. Otras mejoras en la estabilidad del catalizador resultan, al menos en parte, de la alta actividad de los catalizadores descritos en el presente documento, según sea necesario para reducir la importante barrera de energía de activación asociada con el uso de CO_2 como oxidante de metano y/u otro u otros hidrocarburos, como se ha descrito anteriormente. Esta alta actividad se manifiesta en temperaturas operativas más bajas (reactor o lecho de catalizador), que contribuyen aún más a la tasa reducida de deposición de carbono (formación de coque) sobre la superficie del catalizador y un funcionamiento estable y prolongado. De acuerdo con realizaciones particulares, los procesos que utilizan catalizadores descritos en el presente documento pueden mantener parámetros operativos estables como se describe en el presente documento, por ejemplo, en términos de conversión de hidrocarburos (por ejemplo, al menos aproximadamente el 85 % de conversión de metano y/u otro u otros hidrocarburos) y/o proporción molar H_2/CO (por ejemplo, de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 2,3:1) del producto de gas de síntesis, durante al menos aproximadamente 100, al menos aproximadamente 300 o incluso al menos aproximadamente 500, horas de funcionamiento continuo o posiblemente discontinuo. Este puede ser un período operativo durante el cual (i) el catalizador no experimenta regeneración, por ejemplo, de acuerdo con un proceso de reformado que utiliza el catalizador como lecho fijo dentro del reactor y/o (ii) la temperatura del reactor o lecho de catalizador no se eleva más allá de una diferencia de temperatura umbral desde el inicio del período de tiempo hasta el final del período de tiempo, siendo esta diferencia de temperatura umbral, por ejemplo, 100 °C (180 °F), 50 °C (90 °F), 25 °C (45 °F), 10 °C (18 °F) o incluso 5 °C (9 °F).

El catalizador utilizado en el proceso de la invención comprende al menos dos metales nobles seleccionados del grupo que consiste en Pt, Rh, Ru, Pd, Ag, Os, Ir y Au sobre un soporte sólido que comprende óxido de cerio en una cantidad del 80 % en peso del soporte sólido, comprendiendo dicho catalizador menos del 0,05 % en peso de metales distintos de dichos al menos dos metales nobles y metales de dicho soporte sólido. La expresión "sobre un soporte sólido" pretende abarcar catalizadores en los que el metal o metales activos están sobre la superficie del soporte y/o dentro de una estructura interna porosa del soporte. El soporte sólido comprende óxido de cerio en una cantidad de al menos aproximadamente el 80 % en peso y preferentemente al menos aproximadamente el 90 % en peso, basándose en el peso del soporte sólido (por ejemplo, en relación con la o las cantidades totales de óxido u óxidos metálicos en el soporte sólido). El soporte sólido puede comprender todo o sustancialmente todo (por ejemplo, más de aproximadamente el 95 % en peso) de óxido de cerio. Otros óxidos metálicos, tales como óxido de aluminio, óxido de silicio, óxido de titanio, óxido de circonio, óxido de magnesio, óxido de estroncio, etc., también pueden estar presentes en el soporte sólido, en cantidades combinadas que representan una porción menor, tal como menos de aproximadamente el 10 % en peso, del soporte sólido.

Se entiende por metales nobles una clase de elementos metálicos resistentes a la oxidación. En la presente invención, al menos dos metales nobles se seleccionan del grupo que consiste en platino (Pt), rodio (Rh), rutenio (Ru), paladio (Pd), plata (Ag), osmio (Os), iridio (Ir) y oro (Au).

Por consiguiente, un catalizador que comprende un metal noble abarca un catalizador que comprende al menos dos metales nobles, así como un catalizador que comprende al menos tres metales nobles, así como un catalizador que comprende dos metales nobles y un tercer metal no noble tal como un metal promotor (por ejemplo, un metal de transición). Cualquier metal presente en el catalizador, incluyendo metales nobles, puede tener un tamaño de partícula metálica en el intervalo generalmente de aproximadamente 0,3 nanómetros (nm) a aproximadamente 20 nm, normalmente de aproximadamente 0,5 nm a aproximadamente 10 nm y, a menudo, de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 5 nm.

El o los metales nobles pueden incorporarse en el soporte sólido de acuerdo con técnicas conocidas para la preparación de catalizadores, incluyendo sublimación, impregnación o mezcla en seco. En el caso de la impregnación, que es una técnica preferida, una solución de impregnación de un compuesto soluble de uno o más de los metales nobles en un disolvente polar (acuoso) o no polar (por ejemplo, orgánico) puede ponerse en contacto con el soporte sólido, preferentemente en una atmósfera inerte. Por ejemplo, esta puesta en contacto puede llevarse a cabo, preferentemente con agitación, en una atmósfera circundante de nitrógeno, argón y/o helio, o de otro modo en una atmósfera no inerte, tal como el aire. A continuación se puede evaporar el disolvente del soporte sólido, por ejemplo usando condiciones de calentamiento, flujo de gas y/o vacío, dejando seco el soporte impregnado de metales nobles. El o los metales nobles pueden estar impregnados en el soporte sólido, tal como en el caso de dos metales nobles que se impregnan simultáneamente y ambos se disuelven en la misma solución de impregnación, o que de otro modo se impregnan por separado usando diferentes soluciones de impregnación y etapas de puesta en contacto. En cualquier caso, el soporte impregnado de metal noble puede someterse a otras etapas de preparación, tales como lavar con el disolvente para eliminar el exceso de metal o metales nobles e impurezas, secado adicional, calcinación, etc. para proporcionar el catalizador.

El propio soporte sólido puede prepararse de acuerdo con métodos conocidos, tales como extrusión para formar partículas cilíndricas (materiales extruidos) o goteo de aceite o secado por aspersión para formar partículas esféricas. Independientemente de la forma específica del soporte sólido y de las partículas de catalizador resultantes, las cantidades de metal o metales nobles que están presentes en el catalizador, como se ha descrito anteriormente, se refieren al peso de dicho o dichos metales nobles, en promedio, en una partícula de catalizador dada (por ejemplo, de cualquier forma tal como cilíndrica o esférica), independiente de la distribución particular de los metales nobles dentro de la partícula. A este respecto, se puede apreciar que diferentes métodos de preparación pueden proporcionar diferentes distribuciones, tal como deposición del metal o metales nobles principalmente sobre o cerca de la superficie del soporte sólido o distribución uniforme del o de los metales nobles por todo el soporte sólido. En general, porcentajes en peso descritos en el presente documento, basándose en el peso del soporte sólido o de otro modo basándose en el peso del catalizador, pueden referirse a porcentajes en peso en una única partícula de catalizador, pero más normalmente se refieren a porcentajes en peso promedio sobre un gran número de partículas de catalizador, tal como el número en un reactor que forma un lecho de catalizador como se usa en los procesos descritos en el presente documento.

En las figuras 1A y 1B, se representan ilustraciones simplificadas de procesos 10. En cualquiera de estas realizaciones, la mezcla gaseosa 4 que comprende uno o más hidrocarburos (por ejemplo, metano) y CO₂, puede residir dentro del reactor 5 en forma de una vasija que se utiliza para contener un lecho de catalizador 6, como se ha descrito anteriormente, en condiciones de reformado en las que se ponen en contacto la mezcla gaseosa 4 y el catalizador 6. De acuerdo con la realización ilustrada en la figura 1A, la mezcla gaseosa 4 puede proporcionarse dentro del reactor 5 a partir de la materia prima 1 que contiene hidrocarburos sola. Por ejemplo, una materia prima que contiene hidrocarburos representativa es una materia prima que contiene metano que se obtiene a partir de gasificación o pirólisis de biomasa, incluyendo hidrogasificación o hidropirólisis, y puede comprender además CO₂ y H₂O. Una materia prima que contiene hidrocarburos de este tipo puede proporcionar, por sí misma, una mezcla gaseosa 4 para un proceso de reformado con CO₂-vapor, en el que tanto CO₂ como H₂O reaccionan como oxidantes de metano. En otras realizaciones, la mezcla gaseosa 4 se puede obtener combinando la materia prima 1 que contiene hidrocarburos con oxidante 2 opcional que contiene CO₂, si, por ejemplo, la materia prima 1 que contiene hidrocarburos contiene poco CO₂ tal como en el caso de los hidrocarburos líquidos, incluidos los hidrocarburos en el intervalo de ebullición de la nafta y/o los hidrocarburos en el intervalo de ebullición del combustible para aviones, o de otro modo en el caso de algunos tipos de gas natural.

Como otra opción, el oxidante 3 que contiene H₂O (por ejemplo, como vapor) también se puede combinar para formar la mezcla gaseosa 4, que comprende metano y oxidantes tanto CO₂ como H₂O para un proceso de reformado con CO₂-vapor. De nuevo, sin embargo, H₂O también puede estar presente en cantidad suficiente en la materia prima 1 que contiene hidrocarburos y/o el oxidante 2 que contiene CO₂, de modo que puede que no sea necesario separar el oxidante 3 que contiene H₂O. Como se muestra con flechas discontinuas de dos puntas entre la materia prima 1 que contiene hidrocarburos, el oxidante 2 que contiene CO₂ y el oxidante 3 que contiene H₂O, está claro que cualquiera de estos puede combinarse antes de (por ejemplo, aguas arriba de) el reactor 5. De acuerdo con una realización

específica, la figura 1B ilustra la materia prima 1 que contiene hidrocarburos combinada con el oxidante opcional 2 que contiene CO₂ y el oxidante opcional 3 que contiene H₂O para proporcionar la mezcla gaseosa 4 antes (por ejemplo, aguas arriba del) reactor 5, así como dentro de este reactor.

Como se ha descrito anteriormente, la mezcla gaseosa 4 comprende hidrocarburo o hidrocarburos y CO₂, y además comprende H₂O que actúa, en combinación con el CO₂, como oxidantes del o de los hidrocarburos (por ejemplo, de modo que al menos las respectivas porciones oxidantes del CO₂ y H₂O oxidan las respectivas porciones reaccionantes del de los hidrocarburos), de acuerdo con un "proceso de reformado con CO₂-vapor". Los catalizadores como se describen en el presente documento proporcionan resultados ventajosos en reformado con CO₂-vapor, tanto en términos de actividad como de estabilidad, como se ha descrito anteriormente. En las condiciones de reformado proporcionadas en el reactor 5, la mezcla gaseosa 4 se convierte en el producto de gas de síntesis 7, que puede, con respecto a la mezcla gaseosa 4, estar enriquecida en (es decir, tener una mayor concentración de) hidrógeno y CO, y/o estar empobrecida en (es decir, tener una menor concentración de) CO₂, H₂O, metano y/u otro u otros hidrocarburos inicialmente presentes en la mezcla gaseosa 4.

Una importante materia prima que contiene metano es el gas natural, y en particular el gas natural inmovilizado, cual, usando procesos conocidos, no se convierte fácilmente en un producto de gas de síntesis de manera económica. Gas natural que comprende una concentración relativamente alta de CO₂, por ejemplo al menos aproximadamente el 10 % en moles o incluso al menos aproximadamente el 25 % en moles, representa una atractiva materia prima que contiene metano, ya que los procesos como se describen en el presente documento no requieren la eliminación de CO₂ (por ejemplo, depurando con una solución de amina), a diferencia del reformado con vapor convencional, y de hecho utilizan CO₂ como reactivo. Otras materias primas que contienen metano pueden comprender metano obtenido de la gasificación de carbón o biomasa (por ejemplo, lignocelulosa o carbón vegetal), procedente de un digestor de biomasa, o como efluente de un proceso de producción de combustible de hidrocarburos renovables (biocombustible) (por ejemplo, un proceso de pirólisis, tal como procesos de hidropirólisis o procesos de hidroconversión de ácidos grasos/triglicéridos). Otras materias primas que contienen metano pueden comprender metano obtenido de la cabeza de un pozo o un efluente de un proceso industrial que incluye un proceso de refinación de petróleo (como efluente gaseoso de refinación), un proceso de producción de energía eléctrica, un proceso de fabricación de acero o un proceso de fabricación de materiales no ferrosos, un proceso de producción de productos químicos (por ejemplo, metanol) o un proceso de fabricación de coque. En general, cualquier gas de proceso que se sabe que contiene un hidrocarburo (por ejemplo, un hidrocarburo C₁-C₃) y CO₂ puede proporcionar toda o una porción de la mezcla gaseosa como se describe en el presente documento, o al menos toda o una porción de la materia prima que contiene metano como componente de esta mezcla. Si la materia prima que contiene metano comprende metano obtenido de un recurso renovable (por ejemplo, biomasa), por ejemplo, metano de una corriente de proceso obtenida mediante hidropirólisis como se describe en la patente de EE. UU. N.º 8.915.981 cedida al Gas Technology Institute, a continuación se pueden usar procesos descritos en el presente documento para producir productos de gas de síntesis renovable (es decir, que comprenden CO renovable) que, a su vez, puede procesarse aún más para proporcionar combustibles renovables que contienen hidrocarburos, componentes de mezcla de combustible y/o productos químicos. Por consiguiente, por lo tanto, la materia prima que contiene metano puede comprender metano de una fuente no renovable (por ejemplo, gas natural) y/o metano de una fuente renovable (por ejemplo, biomasa), impartiendo esta última fuente una reducción general de la huella de carbono asociada con el producto de gas de síntesis y productos derivados. Como se describe adicionalmente en el presente documento, el gas natural y/u otras materias primas que contienen metano pueden ser, pero no necesariamente, tratadas previamente para eliminar H₂S y otros contaminantes con contenido de azufre, antes del reformado con CO₂-vapor.

En realizaciones representativas, la mezcla gaseosa 4 que comprende un hidrocarburo y CO₂ se puede poner en contacto con el catalizador 6 en un funcionamiento por lotes o discontinuo, pero preferentemente el proceso de reformado con CO₂-vapor se realiza continuamente con corrientes que fluyen de la mezcla gaseosa 4 o componentes de la misma (por ejemplo, materia prima 1 que contiene hidrocarburos, oxidante 2 que contiene CO₂ y oxidante 3 que contiene H₂O como se describe en el presente documento), para mejorar la eficiencia del proceso. Por ejemplo, el contacto se puede realizar haciendo fluir continuamente la mezcla gaseosa 4 (por ejemplo, como una corriente de alimentación combinada del reactor de cualquiera de estos componentes en combinación) a través del reactor 5 y el catalizador 6 en condiciones de reformado (por ejemplo, condiciones dentro de una vasija del reactor y dentro de un lecho del catalizador que está contenido en la vasija) que incluyen un caudal adecuado. En realizaciones particulares, las condiciones de reformado pueden incluir una velocidad espacial horaria en peso (WHSV) generalmente de aproximadamente 0,05 h⁻¹ a aproximadamente 10 h⁻¹, normalmente de aproximadamente 0,1 h⁻¹ a aproximadamente 4,0 h⁻¹ y, a menudo, de aproximadamente 0,3 h⁻¹ a aproximadamente 2,5 h⁻¹. Como se entiende en la técnica, la WHSV es el flujo en peso de la mezcla gaseosa dividido por el peso del catalizador en el reactor y representa los pesos equivalentes del lecho de catalizador de la corriente de alimentación procesada cada hora. La WHSV está relacionada con la inversa del tiempo de residencia del reactor. El catalizador 6 puede estar contenido dentro del reactor 5 en forma de un lecho fijo, pero también son posibles otros sistemas catalizadores, tales como sistemas de lecho móvil y lecho fluidizado que pueden ser beneficiosos en procesos que usan regeneración continua de catalizadores.

Otras condiciones de reformado, que son útiles para reformado con CO₂-vapor, incluyen una temperatura generalmente de aproximadamente 649 °C (1200 °F) a aproximadamente 816 °C (1500 °F). Los procesos descritos en el presente documento, en virtud de la alta actividad del catalizador en términos de reducción de la barrera de

energía de activación requerida para el uso de CO₂ como oxidante, puede oxidar eficazmente metano y/u otros hidrocarburos a temperaturas significativamente más bajas, en comparación con una temperatura convencional representativa de 816 °C (1500 °F) que se usa para el reformado seco o el reformado con vapor. Por ejemplo, en realizaciones representativas, las condiciones de reformado pueden incluir una temperatura en un intervalo de aproximadamente 677 °C (1250 °F) a aproximadamente 788 °C (1450 °F), o de aproximadamente 704 °C (1300 °F) a aproximadamente 760 °C (1400 °F). Como se ha descrito anteriormente, la presencia de H₂S y/u otros contaminantes con contenido de azufre en cantidades significativas (por ejemplo, 100-1000 ppm en moles) pueden justificar mayores temperaturas, por ejemplo en un intervalo de aproximadamente 732 °C (1350 °F) a aproximadamente 843 °C (1550 °F), o de aproximadamente 760 °C (1400 °F) a aproximadamente 816 °C (1500 °F), para mantener los niveles de conversión deseados (por ejemplo, superiores al 85 %). Sin embargo, otras condiciones de reformado pueden incluir una presión superior a la ambiental, es decir, una presión superior a una presión manométrica de 0 kPa (0 psig), correspondiente a una presión absoluta de 101 kPa (14,7 psia). Debido a que las reacciones de reformado producen una mayor cantidad de moles de producto frente a moles de reactivo, el equilibrio se ve favorecido a presiones relativamente bajas. Por lo tanto, las condiciones de reformado pueden incluir una presión manométrica generalmente de aproximadamente 0 kPa (0 psig) a aproximadamente 517 kPa (75 psig), normalmente de aproximadamente 0 kPa (0 psig) a aproximadamente 345 kPa (50 psig) y, a menudo, de aproximadamente 103 kPa (15 psig) a aproximadamente 207 kPa (30 psig).

La alta actividad del catalizador logra una conversión de metano de al menos aproximadamente el 80 % (por ejemplo, de aproximadamente el 80 % a aproximadamente el 99 %), al menos aproximadamente el 85 % (por ejemplo, de aproximadamente el 85 % a aproximadamente el 97 %), o al menos aproximadamente el 90 % (por ejemplo, de aproximadamente el 90 % a aproximadamente el 99 %), por ejemplo, ajustando la temperatura particular del reactor o del lecho de catalizador y/u otras condiciones de reformado (por ejemplo, WHSV y/o presión) como apreciarían los expertos en la materia, con el conocimiento adquirido a partir de la presente divulgación. Ventajosamente, los catalizadores como se describen en el presente documento son suficientemente activos para lograr una conversión de metano significativa, tal como al menos aproximadamente el 85 %, de manera estable a una temperatura de, como máximo, aproximadamente 732 °C (1350 °F), o incluso, como máximo, aproximadamente 704 °C (1300 °F). Con respecto a los reactivos oxidantes, una conversión representativa de CO₂ es al menos aproximadamente el 50 % (por ejemplo, de aproximadamente el 50 % a aproximadamente el 75 %), y una conversión representativa de H₂O es al menos aproximadamente el 70 % (por ejemplo, de aproximadamente el 70 % a aproximadamente el 90 %), a los niveles de conversión descritos en el presente documento con respecto al o a los hidrocarburos. Como se entiende en la técnica, la conversión de cualquier compuesto particular (por ejemplo, metano) o combinación de compuestos (por ejemplo, hidrocarburos C₁-C₄ o hidrocarburos C₁-C₃) se pueden calcular sobre la base de

$$100 * (X_{\text{fcd}} - X_{\text{prod}}) / X_{\text{fcd}}, 100 * (X_{\text{alimentación}} - X_{\text{prod.}}) / X_{\text{alimentación}}$$

donde $X_{\text{alimentación}}$ es la cantidad total (por ejemplo, peso total o moles totales) del o de los compuestos X en la mezcla gaseosa (por ejemplo, alimentación combinada del reactor) proporcionada a un reactor y $X_{\text{prod.}}$ es la cantidad total del o de los compuestos X en el producto de gas de síntesis eliminado del reactor. En el caso de procesos continuos, estas cantidades totales pueden expresarse más convenientemente en términos de caudales o cantidades totales por unidad de tiempo (por ejemplo, peso total/hora o moles totales/hora). Otros criterios de rendimiento que se pueden lograr usando catalizadores y condiciones de reformado como se describen en el presente documento incluyen un alto rendimiento de hidrógeno, o una porción del hidrógeno total en el metano y/u otros compuestos que contienen hidrógeno (por ejemplo, hidrógeno total en los hidrocarburos tales como hidrocarburos C₂-C₄ o hidrocarburos C₂-C₃), en la mezcla gaseosa proporcionada al reactor, que se convierte en H₂ en el producto de gas de síntesis retirado del reactor. En realizaciones representativas, el rendimiento de hidrógeno es al menos aproximadamente el 70 % (por ejemplo, de aproximadamente el 70 % a aproximadamente el 85 %). Como se ha descrito anteriormente con respecto a la conversión, las cantidades proporcionadas a y retiradas del reactor pueden expresarse en términos de caudales.

Como se ha descrito anteriormente, otras ventajas asociadas a procesos de reformado con CO₂-vapor, como se describen en el presente documento, incluyen proporciones molares H₂/CO favorables, así como la capacidad de ajustar estas proporciones, en el producto de gas de síntesis. Esto tiene implicaciones especialmente importantes para el procesamiento aguas abajo mediante Fischer-Tropsch para la producción de hidrocarburos líquidos. La composición exacta del producto de gas de síntesis depende de la composición de la alimentación (por ejemplo, alimentación combinada del reactor) o de la mezcla gaseosa, el catalizador y las condiciones de reformado.

En realizaciones representativas, el producto de gas de síntesis de un proceso de reformado con CO₂-vapor, ventajosamente tiene una proporción molar H₂:CO cercana a 2:1, por ejemplo, generalmente en un intervalo de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 2,3:1, y normalmente de aproximadamente 1,8:1 a aproximadamente 2,2:1. La concentración combinada de H₂ y el CO en este producto es generalmente al menos aproximadamente el 35 % en moles (o % en volumen) (por ejemplo, de aproximadamente el 35 % en moles a aproximadamente el 85 % en moles), normalmente al menos aproximadamente el 50 % en moles (por ejemplo, de aproximadamente el 50 % en moles a aproximadamente el 80 % en moles), y a menudo al menos aproximadamente el 60 % en moles (por ejemplo, de aproximadamente el 60 % en moles a aproximadamente el 75 % en moles). Como se ha descrito anteriormente, el resto del producto de gas de síntesis puede ser sustancialmente o todo CO₂ y agua, dependiendo del proceso de

reformado con CO₂-vapor particular, incluyendo las condiciones de dicho proceso (por ejemplo, condiciones dentro del reactor tales como temperatura, presión, velocidad espacial horaria en peso y formulación del catalizador) y la alimentación o mezcla gaseosa que se está haciendo reaccionar. En realizaciones representativas, CO₂ está presente en el producto de gas de síntesis en una concentración generalmente de menos de aproximadamente el 45 % en moles (por ejemplo, de aproximadamente el 5 % en moles a aproximadamente el 45 % en moles) y normalmente menos de aproximadamente el 35 % en moles (por ejemplo, de aproximadamente el 10 % en moles a aproximadamente el 35 % en moles). El agua puede estar presente en una concentración generalmente de menos de aproximadamente el 20 % en moles (por ejemplo, de aproximadamente el 1 % en moles a aproximadamente el 25 % en moles) y normalmente menos de aproximadamente el 15 % en moles (por ejemplo, de aproximadamente el 5 % en moles a aproximadamente el 15 % en moles). También pueden estar presentes cantidades menores de hidrocarburos sin convertir en el producto de gas de síntesis. Por ejemplo, una cantidad combinada de hidrocarburos C₁-C₄ (por ejemplo, una cantidad combinada de metano, etano, propano y butano), que posiblemente incluya solo hidrocarburos C₁-C₃, puede estar presente en una concentración de menos de aproximadamente el 5 % en moles y normalmente menos de aproximadamente el 2 % en moles.

Los siguientes ejemplos se describen como representativos de la presente invención. Estos ejemplos no deben considerarse limitativos del alcance de la invención, ya que otras realizaciones equivalentes serán evidentes a la vista de la presente divulgación y las reivindicaciones adjuntas.

EJEMPLO 1

Se realizaron experimentos a escala de planta piloto en los que se alimentaron mezclas gaseosas continuamente a un reactor que contenía partículas de catalizador que tenían una composición del 1 % en peso de Pt y el 1 % en peso de Rh sobre un soporte de óxido de cerio. El rendimiento del sistema para reformado con CO₂-vapor se probó en condiciones de 0,7 h⁻¹ WHSV, 760 °C (1400 °F) y una presión manométrica que oscila entre 124 kPa (18 psig) y 172 kPa (25 psig). Dos tipos de mezclas gaseosas probadas fueron (1) una composición que contenía metano, etano, propano y CO₂, además de H₂O, y que simula la obtenido a partir de la hidropirólisis e hidroconversión combinadas de biomasa ("Tipo Renovable"), y (2) una composición típica de gas natural que tiene un alto nivel de CO₂ ("Tipo de Gas Natural"). Estas mezclas gaseosas (alimentaciones combinadas) y los productos de gas de síntesis obtenidos a partir de estas alimentaciones, se resumen en la tabla 1 a continuación.

Tabla 1

	Tipo renovable	Tipo renovable	Tipo de gas natural	Tipo de gas natural
	Alimentación combinada	Producto de gas de síntesis	Alimentación combinada	Producto de gas de síntesis
metano, % en moles	11,7	0,3	21,7	0,79
etano, % en moles	5,8	0	5,8	0
propano, % en moles	5,8	0	1,4	0
CO ₂ , % en moles	23,4	10,6	29,0	8,2
agua, % en moles	53,3	12,7	42,1	8,6
H ₂ , % en moles		51,3		51,9
CO, % en moles		25,1		30,4
% de conversión de metano		96		93
% de conversión de etano		100		100
% de conversión de propano		100		100
proporción molar H ₂ :CO		2,05		1,71

A partir de estos resultados, se puede observar que el catalizador y el proceso de reformado con CO₂-vapor pueden proporcionar un producto de gas de síntesis que tiene una proporción molar H₂:CO que es casi 2:1 y, por lo tanto, adecuada para el posterior, procesamiento directo mediante la reacción de Fischer-Tropsch, o al menos sin un ajuste previo (aguas arriba) de esta proporción. Considerando que estos resultados favorables se obtuvieron a solo 760 °C (1400 °F) de temperatura de reacción, temperaturas más bajas, tales como 704 °C (1300 °F) también son posibles, en vista de la alta actividad del catalizador. Las temperaturas de funcionamiento más bajas reducen direccionalmente la tasa de reacciones secundarias que forman coque, que desactiva el catalizador. La figura 2 ilustra la relación entre la temperatura y la conversión de metano para alimentaciones y catalizadores del tipo probado en el ejemplo 1, y en particular esta figura ilustra la capacidad de lograr más del 85 % de conversión de metano a 704 °C (1300 °F) y más del 95 % de conversión de metano a 760 °C (1400 °F). La figura 3 ilustra cómo la proporción molar H₂O:CO₂ de la mezcla gaseosa, para alimentaciones y catalizadores del tipo probado en el ejemplo 1, influye en la proporción molar H₂:CO del producto de gas de síntesis, a temperaturas de 704 °C (1300 °F) y 760 °C (1400 °F). En vista de la posibilidad de establecer relaciones entre estos parámetros para una alimentación, catalizador y conjunto de

condiciones de funcionamiento dados, la composición de la mezcla gaseosa puede servir como un control conveniente para lograr una composición de producto de gas de síntesis objetivo.

EJEMPLO 2

Se llevaron a cabo experimentos adicionales en los que una composición típica de gas natural como se describe en el ejemplo 1 se sometió a reformado con CO_2 -vapor como también se describe en este ejemplo. Sin embargo, a la mezcla gaseosa o la alimentación combinada en este caso se le añadió H_2S a una concentración de 800 ppm en moles. A pesar de este alto nivel de contaminación por azufre, se descubrió que la compensación en la conversión de metano se restauró fácilmente aumentando la temperatura del lecho de catalizador de 760°C (1400°F) a 788°C (1450°F). Adicionalmente, el catalizador sorprendentemente presentó estabilidad a largo plazo durante 400 horas de funcionamiento (horas en funcionamiento) a esta temperatura, así como la WHSV y la presión como se describió anteriormente con respecto al ejemplo 1. Esta estabilidad, lograda a pesar de la considerable concentración de azufre, fue sorprendente en vista de la sensibilidad al azufre de los catalizadores convencionales utilizados para el reformado de metano con vapor.

EJEMPLO 3

La mezcla gaseosa descrita en el ejemplo 1 como "Tipo Renovable" y que tiene la composición proporcionada en la tabla 1 se probó usando el catalizador y las condiciones descritas en el ejemplo 1, para evaluar el rendimiento del sistema para reformado con CO_2 -vapor durante un período de funcionamiento prolongado. Las pruebas de estabilidad a largo plazo revelaron que la composición del producto de gas de síntesis obtenido era estable durante 500 horas de funcionamiento en estas condiciones constantes, demostrando esencialmente ninguna desactivación, durante el período de funcionamiento prolongado, del catalizador de reformado. La figura 4 ilustra la composición estable del producto de gas de síntesis obtenido durante este período operativo, con un alto nivel de conversión de metano. La figura 5 ilustra la proporción molar H_2/CO estable del producto de gas de síntesis obtenido, que era casi una proporción de 2 y, por lo tanto, ideal para su uso en una reacción de síntesis de FT aguas abajo para producir hidrocarburos líquidos.

En conjunto, aspectos de la invención se refieren al uso de reformado con CO_2 -vapor para lograr una alta conversión de metano y/u otro u otros hidrocarburos y producir un producto de gas de síntesis que tenga las características deseadas, incluyendo proporciones molares $\text{H}_2:\text{CO}$ como se describen en el presente documento. Otros aspectos se refieren a dichos procesos de reformado que utilizan un catalizador activo con la capacidad de convertir metano y/u otros hidrocarburos en presencia tanto de CO_2 como de H_2O , con poca deposición de coque y alta estabilidad del catalizador, incluso en el caso de alimentaciones que comprenden contaminantes que contienen azufre y/o compuestos reactivos tales como hidrocarburos aromáticos y/u olefinicos, estando dichos contaminantes y compuestos asociados con una rápida desactivación en sistemas catalizadores convencionales. Aún hay otros aspectos relacionados con dichos procesos de reformado que también proporcionan un enfoque sencillo para el uso directo con etapas de procesamiento adicionales, tales como síntesis de Fischer-Tropsch para la producción de hidrocarburos (C_4^+) y/o alcoholes líquidos, síntesis de alcohol mediante fermentación o producción de hidrógeno. Ventajosamente, los procesos pueden utilizar el CO_2 existente presente en fuentes de metano tanto renovable como no renovable, preferentemente sin la eliminación de este CO_2 y/o pueden utilizar niveles más bajos de agua en comparación con el reformado convencional de metano con vapor. Además, la tolerancia al azufre del catalizador se evidencia además por su actividad para convertir contaminantes con contenido de azufre en SO_2 y H_2S que se gestionan fácilmente aguas abajo, en caso necesario, usando una sola etapa de eliminación de gas ácido. Los expertos en la materia, con el conocimiento adquirido a partir de la presente divulgación, reconocerán que se pueden realizar varios cambios en estos procesos para lograr estas y otras ventajas, sin apartarse del alcance de la presente divulgación. Por ende, debe entenderse que las características de la divulgación son susceptibles de modificaciones y/o sustituciones sin apartarse del alcance de esta divulgación. Las realizaciones específicas ilustradas y descritas en el presente documento tienen únicamente fines ilustrativos y no limitativos de la invención tal como se establece en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir un producto de gas de síntesis, comprendiendo el proceso alimentar una mezcla gaseosa que comprende metano, CO_2 y H_2O a un reactor de reformado con CO_2 -vapor, conteniendo dicho reactor de reformado con CO_2 -vapor un catalizador que comprende al menos dos metales nobles seleccionados del grupo que consiste en Pt, Rh, Ru, Pd, Ag, Os, Ir y Au sobre un soporte sólido que comprende óxido de cerio en una cantidad de al menos el 80 % en peso del soporte sólido, comprendiendo dicho catalizador menos del 0,05 % en peso de metales distintos de dichos al menos dos metales nobles y metales de dicho soporte sólido,
- 10 en donde las condiciones del reactor de reformado con CO_2 -vapor incluyen una temperatura de 649 °C (1200 °F) a 816 °C (1500 °F), y en donde, en el reactor de reformado con CO_2 -vapor, al menos el 80 % del metano se convierte mediante reacción con CO_2 y H_2O como oxidantes.
- 15 2. El proceso de la reivindicación 1, en donde los al menos dos metales nobles son Pt y Rh.
3. El proceso de la reivindicación 2, en donde el Pt está presente en una cantidad del 0,05 % al 5 % en peso del catalizador.
- 20 4. El proceso de la reivindicación 3, en donde el Pt está presente en el catalizador en una cantidad del 0,5 % al 2 % en peso.
5. El proceso de la reivindicación 2, en donde el Rh está presente en una cantidad del 0,05 % al 5 % en peso del catalizador.
- 25 6. El proceso de la reivindicación 5, en donde el Rh está presente en el catalizador en una cantidad del 0,5 % al 2 % en peso.
7. El proceso de la reivindicación 1, en donde el H_2O está presente en la mezcla gaseosa en una cantidad del 15 % en moles al 70 % en moles.
- 30 8. El proceso de la reivindicación 1, que comprende, además, previamente a dicha alimentación de la mezcla gaseosa que comprende metano, CO_2 y H_2O al reactor de reformado con CO_2 -vapor:
 - 35 combinar una materia prima que contiene metano y un oxidante que contiene CO_2 para obtener la mezcla gaseosa, en donde el H_2O en la mezcla gaseosa está inicialmente presente en la materia prima que contiene metano y/o en el oxidante que contiene CO_2 .
9. El proceso de la reivindicación 8, en donde la mezcla gaseosa comprende, además, al menos 100 ppm en moles de azufre total.
- 40 10. El proceso de la reivindicación 8, en donde la mezcla gaseosa comprende además hidrocarburos aromáticos y olefínicos en una cantidad combinada del 1 % en moles al 25 % en moles.
- 45 11. El proceso de la reivindicación 8, en donde la materia prima que contiene metano comprende gas natural o metano procedente de una fuente de metano renovable.
12. El proceso de la reivindicación 1, que comprende, además, antes de dicha alimentación de la mezcla gaseosa que comprende metano, CO_2 y H_2O al reactor de reformado con CO_2 -vapor:
 - 50 combinar un oxidante que contiene H_2O , una materia prima que contiene metano y un oxidante que contiene CO_2 para obtener la mezcla gaseosa.
13. El proceso de la reivindicación 1, en donde las condiciones del reactor de reformado con CO_2 -vapor incluyen además una velocidad espacial horaria en peso (WHSV) de $0,1 \text{ h}^{-1}$ a $2,5 \text{ h}^{-1}$, para proporcionar el producto de gas de síntesis como un efluente del reactor de reformado con CO_2 -vapor.
- 55 14. El proceso de la reivindicación 1, en donde las condiciones del reactor de reformado con CO_2 -vapor incluyen además una presión manométrica de 0 kPa a 517 kPa (75 psig).
- 60 15. El proceso de la reivindicación 1, en donde, en el reactor de reformado con CO_2 -vapor, al menos el 85 % del metano se convierte a una temperatura de, como máximo, 704 °C (1300 °F).
16. El proceso de la reivindicación 1, en donde el producto de gas de síntesis comprende H_2 en una cantidad que represente al menos el 70 % del hidrógeno en los compuestos que contienen hidrógeno, incluyendo el metano y el H_2O presentes en la mezcla gaseosa.
- 65

17. El proceso de la reivindicación 1, en donde el producto de gas de síntesis tiene una proporción molar $H_2:CO$ de 1,5:1 a 2,3:1.

5 18. El proceso de la reivindicación 1, en donde la mezcla gaseosa comprende, además, uno o más hidrocarburos ligeros seleccionados del grupo que consiste en etano, etileno, propano y propileno.

19. El proceso de la reivindicación 1, en donde el metano se obtiene de un recurso renovable.

10 20. El proceso de la reivindicación 19, en donde el recurso renovable es biomasa.

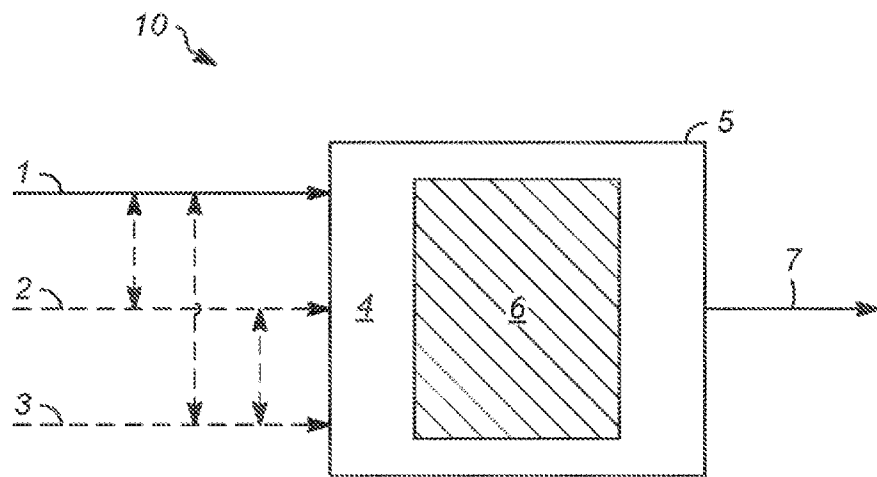


FIG. 1A

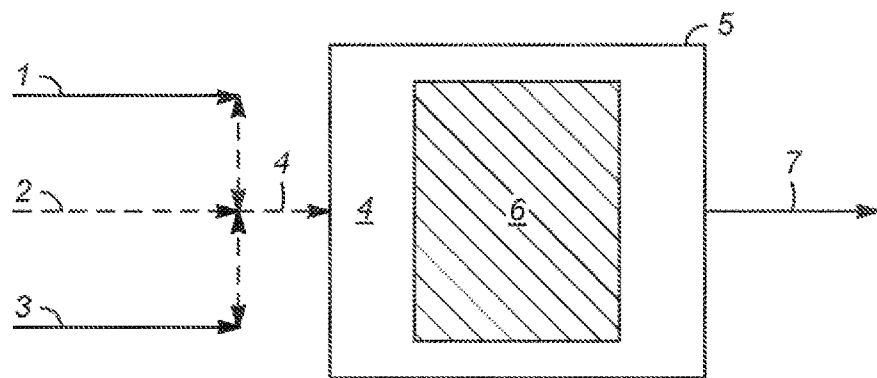


FIG. 1B

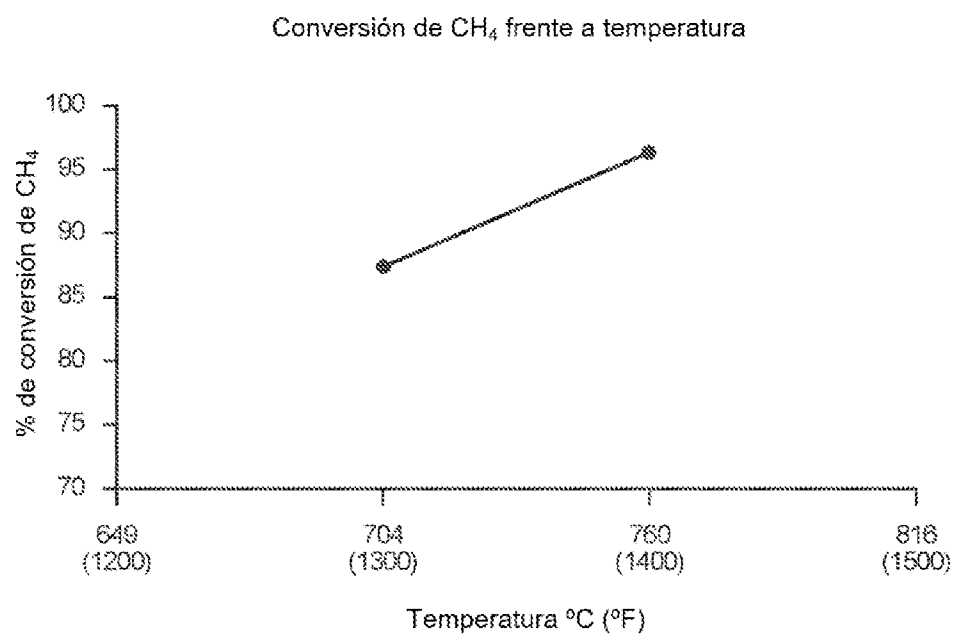


FIG. 2

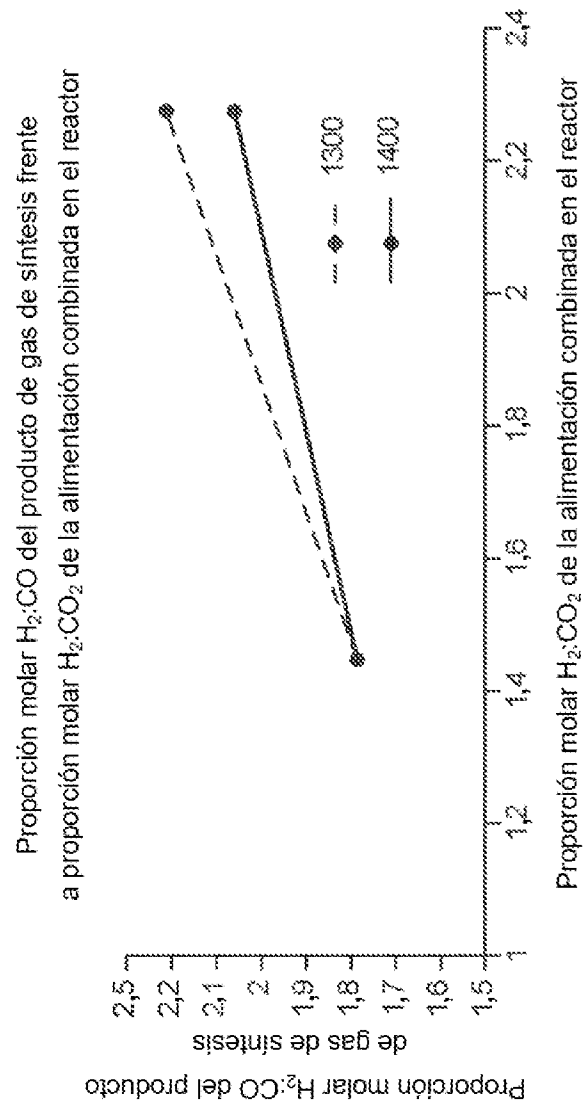


FIG. 3

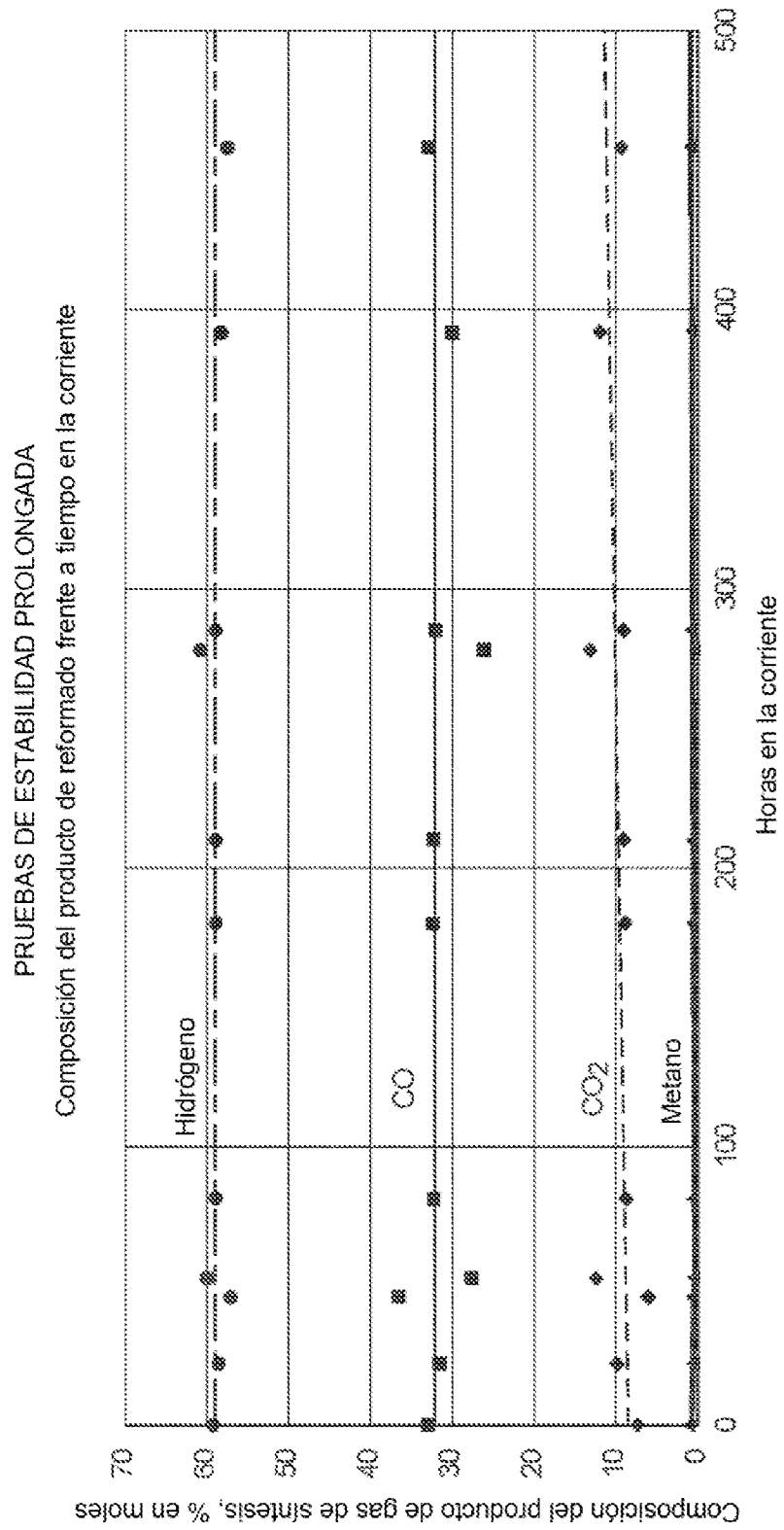


FIG. 4

PRUEBAS DE ESTABILIDAD PROLONGADA
Proporción molar H_2/CO del producto de gas de síntesis frente a horas en la corriente

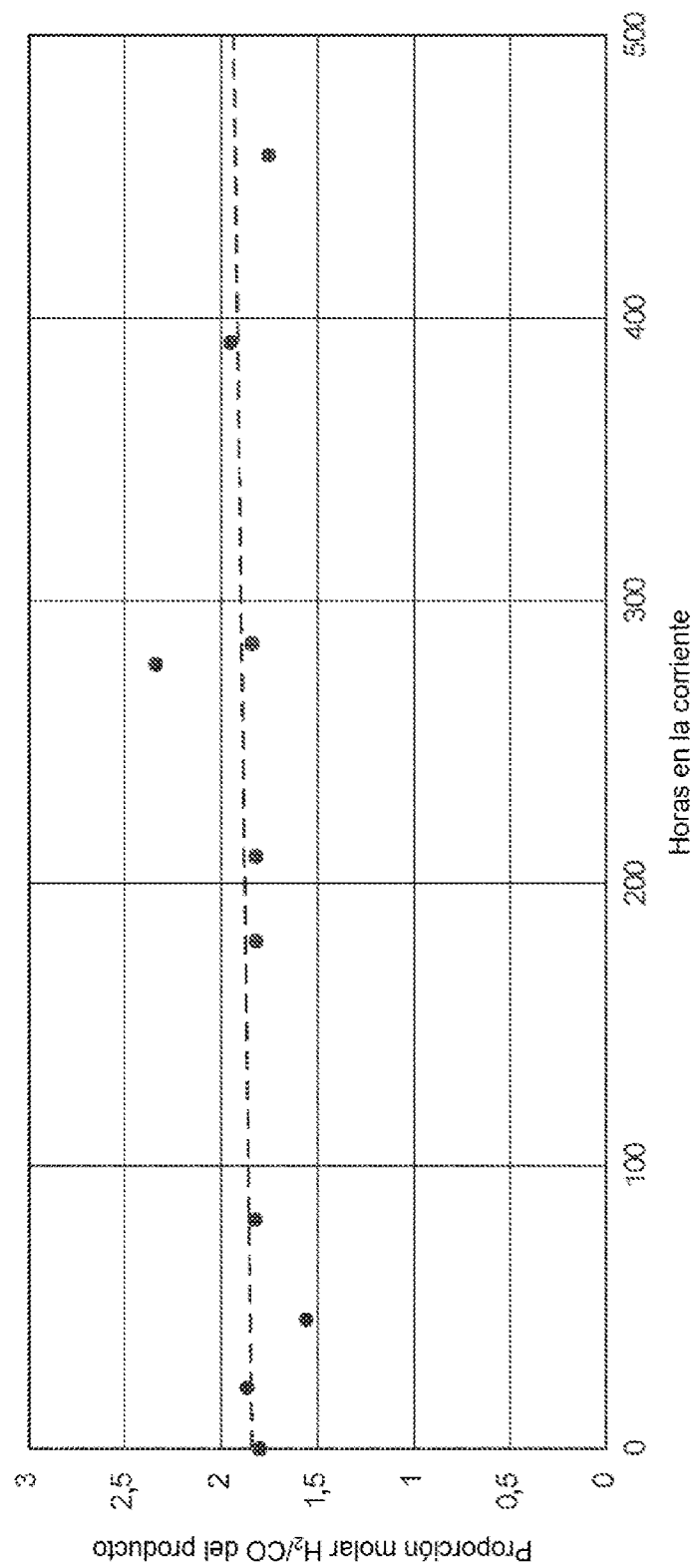


FIG. 5