

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 002 683**

51 Int. Cl.:

C01B 3/26 (2006.01)

C01B 32/05 (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.04.2019 PCT/EP2019/058453**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.10.2019 WO19197256**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.04.2019 E 19716141 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2024 EP 3774644**

54 Título: **Pirólisis de metano con un sistema de catalizador a base de sal fundida**

30 Prioridad:

09.04.2018 US 201862654587 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.03.2025

73 Titular/es:

**SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B.V. (100.00%)
Carel van Bylandtlaan 30
2596 HR The Hague, NL**

72 Inventor/es:

**SPANU, LEONARDO y
MESTERS, CAROLUS MATTHIAS ANNA MARIA**

74 Agente/Representante:

SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio

ES 3 002 683 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

Pirólisis de metano con un sistema de catalizador a base de sal fundida

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere a sistemas de catalizador para la pirólisis de metano.

10 Antecedentes de la invención

En la reacción de pirólisis del metano, el metano se descompone en hidrógeno gaseoso y carbono sólido, lo que elimina la necesidad de unidades de separación de CO y CO₂ para la corriente de producto. El carbono sólido puede venderse como un producto comercial para aplicaciones seleccionadas, dependiendo de la morfología del carbono y de las propiedades físicas/químicas. Sería deseable desarrollar un procedimiento que esté optimizado para producir tanto productos de hidrógeno gaseoso como de carbono sólido con morfología y funcionalidades controladas. Para ser comercialmente viable, el procedimiento debe tener una alta conversión de metano para evitar separaciones costosas entre el metano no convertido y el hidrógeno, y debe proporcionar un control de la morfología del carbono para aplicaciones específicas. El control de la morfología del carbono puede lograrse mediante métodos de deposición química en fase de vapor (CVD). Con un método de CVD, un catalizador, que puede ser un metal, se expone a hidrocarburos gaseosos para producir materiales de carbono de alta calidad sobre la superficie del catalizador. Los catalizadores metálicos soportados pueden emplearse en reactores de lecho fluidizado (FB-CVD), un concepto de reactor adecuado para funcionamiento a gran escala. La conversión de metano en un reactor de FB-CVD habitualmente es menor del 40 %, mientras que se logran tasas de conversión más altas a expensas de la estabilidad y la vida útil del catalizador (Hazzim F. Abbas & W.M.A. Wan Daud, "Hydrogen Production by Methane Decomposition: A Review", Int. J. Hydrogen Energy 35(8), 2010, páginas 1160-1190). Los métodos de FB-CVD requieren la separación del catalizador de los productos de carbono y la regeneración, y estos métodos se ven afectados por la deposición no deseada de carbono en la pared del reactor. Podrían lograrse niveles de conversión más altos en una FB-CVD con catalizadores con una vida útil corta, pero esto requeriría más separaciones entre el catalizador y el carbono.

30 El documento WO 2018/141911 es una solicitud de patente presentada anteriormente pero no publicada previamente que se refiere a un procedimiento para convertir hidrocarburos en hidrógeno y una fase de carbono separada. En la etapa a) los hidrocarburos se ponen en contacto con una sal fundida, que comprende preferiblemente cloruro de cinc, a temperaturas preferiblemente superiores a 500 °C. En la etapa b) se separa una fase de carbono sólida o líquida de la sal fundida a una temperatura inferior, preferiblemente por debajo de 150 °C.

35 El documento US 2017/217772 describe un método para producir carbono e hidrógeno elementales haciendo reaccionar al menos un metal fundido con al menos un hidrocarburo.

40 El documento US 5 767 165 se refiere a un método para la producción de metanol

El documento US 4 665 261 describe un método para la conversión de metano en hidrocarburos superiores.

Se ha notificado que la pirólisis de metano en una columna de burbujeo de metal líquido (M. Steinberg, "Fossil Fuel Decarbonization Technology for Mitigating Global Warming", Int. J. Hydrogen Energy 24 (8), 1999, páginas 771-777) logra una alta conversión de metano, pero hasta ahora no hay ejemplos de sistemas o procedimientos catalíticos para controlar la morfología final del carbono durante la pirólisis de metano en un baño fundido. La pirólisis de metano en un medio fundido ofrece una gestión del calor y un control de temperatura superiores. Además, la descomposición del metano en un medio fundido evita la deposición de capas de carbono sólido sobre la pared del reactor, la causa principal de la obstrucción del reactor. Por tanto, sería beneficioso identificar un catalizador a base de medios fundidos que promoviera la reacción del metano en hidrógeno con una alta conversión al tiempo que controle la morfología de los productos de carbono.

50 Resumen de la invención

55 La invención proporciona un sistema de catalizador, que es activo en la pirólisis de metano a temperaturas de reacción superiores a 700 °C, que comprende una sal fundida seleccionada del grupo que consiste en haluros de metales alcalinos; haluros de metales alcalinotérreos; haluros de cobre, manganeso, cadmio, estaño y hierro; y mezclas de los mismos, teniendo la sal fundida dispersa en la misma una o más formas catalíticamente activas de hierro, molibdeno, manganeso, níquel, cobalto, titanio y cobre en forma de partículas finamente dispersas: metales elementales, óxidos metálicos, carburos metálicos o mezclas de los mismos.

60 La invención proporciona además un procedimiento que comprende hacer pasar metano a través de una zona de reacción que comprende el sistema de catalizador mencionado anteriormente, en condiciones de reacción para producir una corriente de gas que comprende hidrógeno y un producto de carbono sólido. Se describen realizaciones adicionales en las reivindicaciones dependientes 2 a 5 y 7.

Descripción detallada de la invención

- Los sistemas de catalizador de pirólisis de metano a alta temperatura según la invención son sistemas heterogéneos que comprenden una sal fundida que se funde por debajo de 1000 °C, pero que es estable en condiciones de reacción de pirólisis de metano a temperaturas por encima de 700 °C, de manera preferible de aproximadamente 700 °C a aproximadamente 1050 °C, y que contiene una dispersión uniforme de un metal, óxido metálico y/o carburo metálico finamente dividido de determinadas especies metálicas que muestran actividad catalítica para la pirólisis del metano y que pueden controlar la nucleación y el crecimiento de estructuras de carbono seleccionadas.
- La sal fundida está presente en la zona de reacción a una temperatura por encima de su punto de fusión. Para funcionar como un soporte eficaz en el sistema de catalizador heterogéneo, es esencial que la sal fundida sea térmica y químicamente estable en condiciones de reacción pirolítica. Es decir, la sal fundida no puede reducirse mediante la mezcla de alimentación de reactivos en las condiciones que prevalecen en la zona de reacción. La sal es un medio de transferencia de calor superior, que permite un control preciso de la temperatura requerida para la síntesis de control de morfologías de carbono definidas. Además, la selección de la sal podría influir en la morfología del carbono.
- Las sales metálicas o mezclas de sales adecuadas pueden ser haluros alcalinos o haluros alcalinotérreos. Las sales fundidas comprenden preferiblemente cloruro de litio, cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de cesio, cloruro de magnesio, cloruro de calcio, cloruro de estroncio, cloruro de bario o mezclas de los mismos. Las sales fundidas preferidas tienen una alta conductividad térmica y una alta densidad en comparación con el carbono.
- La sal fundida tiene dispersos en ella uno o más metales catalíticamente activos que comprenden hierro, molibdeno, níquel, cobalto o cobre en forma de partículas finamente dispersas como metales, óxidos metálicos y/o carburos. El tamaño medio de las partículas metálicas puede variar desde 1 nm hasta 0,5 µm y el tamaño se selecciona para mejorar la conversión de metano y para controlar la morfología final del carbono. El tamaño medio de partícula y la distribución del tamaño de partícula son fundamentales para controlar la forma de los productos de carbono. Pueden seleccionarse metales como hierro, cobalto y níquel para promover la formación de estructuras de tipo tubo, por ejemplo, fibras de carbono y nanotubos de carbono. Para el hierro, cobalto y níquel, el tamaño medio de partícula preferido es de entre 1 nm y 15 nm. El cobre promueve la formación de morfologías de carbono con estructuras de carbono planas predominantes.
- La concentración en peso del catalizador de metal activo en las sales fundidas puede variar desde aproximadamente el 0,1 % en peso hasta el 20 % en peso. Los catalizadores activos pueden prepararse mediante la simple trituración física de los catalizadores metálicos, en forma de metales elementales relativamente puros, carburos metálicos u óxidos metálicos, hasta el tamaño de partícula deseado; por ejemplo, la molienda con molino de martillos y la posterior adición del metal molido, los carburos metálicos o el polvo de óxido metálico al soporte de sal antes o después de calentarlo hasta, o por encima, de su punto de fusión. Para los expertos en la técnica, los catalizadores metálicos pueden prepararse mediante diferentes enfoques, tales como la coprecipitación o la síntesis hidrotérmica. Alternativamente, los catalizadores metálicos activos pueden prepararse mediante la descomposición de un compuesto o complejo químico que contenga el metal y pueden introducirse en el reactor como una especie gaseosa y/o un sólido. La descomposición de los compuestos químicos en el catalizador deseado puede tener lugar en el reactor a temperaturas de entre 350 y 1000 °C. En una realización, el compuesto metálico que puede descomponerse térmica y/o químicamente se añade a la sal después de que la sal se haya fundido y la mezcla de sal fundida se haya agitado para permitir una dispersión metálica uniforme. En otra realización, el precursor metálico gaseoso, tal como metaloceno, se alimenta de manera continua en las mezclas de sal fundida durante la reacción de pirólisis, lo que permite una liberación continua de los metales activos durante la reacción de pirólisis del metano.
- La invención proporciona un procedimiento para producir materiales de hidrógeno y carbono de morfologías seleccionadas de metano haciendo pasar metano a través de una zona de reacción a una temperatura de 700 a 1200 °C que comprende una sal fundida con partículas de catalizadores que contienen metal finamente dispersas. La corriente de gas que se alimenta a la zona de reacción comprende metano, hidrógeno y otros hidrocarburos en una cantidad no superior al 10 % en volumen. Además, la alimentación puede comprender uno o más gases inertes, por ejemplo, nitrógeno. La alimentación puede añadirse al fondo del lecho y la reacción puede llevarse a cabo a medida que la alimentación pasa a través del lecho de sal fundida. En los procedimientos de la técnica anterior, se observaron problemas significativos debido a la deposición de capas de carbono sólido sobre las paredes del reactor. El uso de un lecho de sal fundida donde se forma el carbono sólido en el lecho evita esta deposición de carbono sobre las paredes. La reacción puede llevarse a cabo en cualquier recipiente de reactor adecuado. La alimentación se inyecta en la zona de reacción y burbujea a través del lecho de sal fundida. El metano se descompone dentro de las burbujas a medida que se elevan en el reactor. Cuando las burbujas llegan a la superficie, se libera el hidrógeno, el carbono y cualquier metano que no haya reaccionado. El hidrógeno y el metano sin reaccionar se eliminan como una corriente de gas y el producto de carbono sólido permanece en la superficie.
- En algunas realizaciones, pueden ser necesarias etapas de separación adicionales para separar el producto de carbono sólido del lecho de sal fundida/metal. Otra característica importante del reactor es que debe ser resistente a la corrosión provocada por la sal o el metal a alta temperatura. En una realización, el reactor puede ser una columna empaquetada.

ES 3 002 683 T3

- La reacción se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de desde 600 hasta 1300 °C, preferiblemente desde 700 hasta 1200 °C. Para los expertos en la técnica, es evidente que la conversión de metano está limitada a las restricciones termodinámicas dependiendo de la temperatura, la presión y la composición de la alimentación. El catalizador y las condiciones del procedimiento se seleccionan preferiblemente para proporcionar una conversión de metano en el intervalo de desde el 50 % en peso hasta la limitación termodinámica, preferiblemente de desde el 75 % en peso hasta la limitación termodinámica. La conversión de metano puede ser de desde el 50 % en peso hasta el 100 % en peso, preferiblemente desde el 75 % en peso hasta el 100 % en peso.
- La zona de reacción produce un producto de carbono sólido y una corriente de gas que comprende hidrógeno. La corriente de gas puede comprender al menos el 50 % en volumen de hidrógeno, preferiblemente al menos el 75 % en volumen de hidrógeno y más preferiblemente al menos el 90 % en volumen de hidrógeno. En esta zona de reacción, no se forma dióxido de carbono, por lo que no es necesario separar el dióxido de carbono del hidrógeno antes de que pueda usarse en otras reacciones. Además del hidrógeno en la corriente de gas, cualquier metano que no haya reaccionado no afectará negativamente a la mayoría de los procedimientos posteriores, incluida la síntesis de amoníaco. Esto proporciona una ventaja sobre otros procedimientos de producción de hidrógeno, por ejemplo, el reformado de metano con vapor, que produce dióxido de carbono. El producto de carbono sólido tiene una densidad menor que la sal fundida, por lo que el producto de carbono sólido permanece en la parte superior del lecho de sal fundida, lo que facilita la separación. El producto de carbono sólido puede usarse como materia prima para producir pigmentos de color, fibras, láminas, cables, carbón activado o neumáticos. Además, el producto de carbono sólido puede mezclarse con otros materiales para modificar las propiedades mecánicas, térmicas y/o eléctricas de esos materiales. La morfología final del carbono del producto de carbono sólido se controla mediante la selección de las sales, las partículas dispersas que contienen metal y las condiciones de reacción.
- Además del hidrógeno, la corriente de gas puede comprender adicionalmente metano sin reaccionar. Debido a la alta conversión en esta etapa del procedimiento, la cantidad de metano sin reaccionar es baja, y si es suficientemente baja, entonces no es necesaria una etapa de separación de gases para separar el metano del hidrógeno. Si se requiere una mayor pureza de hidrógeno, pueden usarse procedimientos de adsorción por cambio de presión (PSA) de manera muy eficiente debido al nivel relativamente bajo de metano en la segunda corriente de gas.

REIVINDICACIONES

1. Un sistema de catalizador, que es activo en la pirólisis de metano a temperaturas de reacción superiores a 700 °C, que comprende una sal fundida seleccionada del grupo que consiste en haluros de metales alcalinos; haluros de metales alcalinotérreos; haluros de cobre, manganeso, cadmio, estaño y hierro; y mezclas de los mismos, teniendo la sal fundida dispersas en la misma una o más formas catalíticamente activas de hierro, molibdeno, manganeso, níquel, cobalto, titanio y cobre en forma de partículas finamente dispersas como metales elementales, óxidos metálicos, carburos metálicos o mezclas de los mismos.
2. El sistema de catalizador según la reivindicación 1, en donde la sal fundida se funde por debajo de 1000 °C.
3. El sistema de catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde la sal fundida se funde entre aproximadamente 600 °C y aproximadamente 800 °C.
4. El sistema de catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el tamaño medio de las partículas dispersas que contienen metales catalíticamente activos es menor de o igual a aproximadamente 0,5 mm.
5. El sistema de catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde la concentración de metal catalíticamente activo disperso en la sal fundida oscila entre el 0,1 y aproximadamente el 20 % en peso del sistema de catalizador total.
6. Un procedimiento que comprende hacer pasar metano a través de una zona de reacción que comprende el sistema de catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en condiciones de reacción para producir una corriente de gas que comprende hidrógeno y un producto de carbono sólido.
7. El procedimiento según la reivindicación 6, en donde las condiciones de reacción comprenden una temperatura en el intervalo de desde 700 hasta 1300 °C.