

365630



1969

Int. Cl: CO1B 3/22

SECCION TECNICA

Y CLASIFICACION I.P.C.

CLASE C-10

SUBCLASE J

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un^a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION

RESIDENCIA: 135 East 42nd Street, NEW YORK, N.Y.

10017.- ESTADOS UNIDOS.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION
DE GAS DE SINTESIS"

Prioridad: Patente estadounidense n.º 719.229 del 5-4-1.968



1 Este invento se refiere a la producción de gas de síntesis. Más especialmente, se refiere a mejoras en el proceso de oxidación parcial para la generación de hidrógeno y monóxido de carbono o para la producción de gas combustible.

5 Un objeto del presente invento es aumentar la economía y eficacia del proceso continuo de oxidación parcial para la producción de grandes volúmenes de gas de síntesis constituido principalmente por hidrógeno y monóxido de carbono y conteniendo cantidades controladas de carbono y metano sin reaccionar.

10 Otro objeto del invento es reducir la producción de hollín en un proceso de gas de síntesis sin recurrir a un aumento de consumo de oxígeno gaseoso libre o a temperaturas de reacción más altas.

15 Otro objeto del invento es obtener un gas muy combustible de gran valor calorífico o un gas reductor.

20 El gas de síntesis, una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno, se prepara normalmente por oxidación parcial de una alimentación carbonosa mediante un oxidante gaseoso como una mezcla al 95 % en moles de oxígeno o aire enriquecido en oxígeno (45 % de O_2 o más). El gas de síntesis crudo que abandona la zona de reacción a una temperatura comprendida aproximadamente entre 2000° y 3200° F (1093° y 1760° C) está constituido principalmente por CO y H_2 , junto con pequeñas cantidades de H_2O , CO_2 , CH_4 , H_2S y carbono sin convertir u hollín. Además, cuando el oxidante contiene

25 aire, el gas producido puede estar diluido con el 50 % en moles, aproximadamente, de nitrógeno. Para una descripción más completa del proceso de obtención de gas de síntesis, remitimos a la patente estadounidense 2.809.104 concedida a

30



1 Dale M. Strasser et al.

5 Dependiendo de las condiciones de operación, puede encontrarse entre 0,01 y 10 % en peso (calculado sobre el carbono en la alimentación) de hollín de carbono sin convertir en la corriente efluente de gas de síntesis crudo procedente de la zona de reacción. Normalmente, es conveniente en la corriente efluente de gas de 1 a 3 % aproximadamente de carbono sin convertir con objeto de que se combine con los compuestos de vanadio y níquel y con otras impurezas formadoras de cenizas contenidas en la alimentación oleosa, que son corrosivas o erosivas para el recubrimiento refractario de la zona de reacción. En los procesos convencionales de manufactura de gas de síntesis, la cantidad de carbono se controla comúnmente regulando el oxígeno libre
10 suministrado a la zona de reacción. No obstante, existen limitaciones para este esquema porque el oxígeno libre reacciona exotérmicamente y cuando la temperatura en la zona de reacción es demasiado alta, el recubrimiento refractario se deteriora.

20 Mediante el procedimiento de nuestro invento, se mezcla un material orgánico oxigenado líquido o sólido, que contiene alrededor de 5 a 60 % en peso de oxígeno, con un combustible carbonoso para constituir la alimentación de un generador de gas de síntesis. Para una proporción dada de hollín, el efecto de la adición de estos aditivos orgánicos oxigenados a la alimentación es reducir la temperatura en la zona de reacción y reducir el consumo de oxígeno libre, por ejemplo a alrededor del 24 %. Cuando se mezcla con un combustible hidrocarbonado líquido de 1 a 80 % en peso aproximadamente de un líquido hidrocarbonado oxigenado, como iso
25
30



1 butiraldehído o melazas de sorgo, la proporción normal de
hollín en el gas efluente de la zona de reacción puede ser
reducida hasta en un 90 % aproximadamente sin variación no-
table en la temperatura de reacción. El material orgánico
5 hidrocarbonoso oxigenado es proporcionado en cantidad sufi-
ciente para constituir un mínimo de 0,5 % en peso de oxí-
geno combinado en el material de alimentación. Además, se
ha encontrado inesperadamente que cuando el generador traba-
ja para producir un gas efluente con una pequeña proporción
10 de carbono sin convertir (alrededor de 0,3 % en peso o me-
nos, calculado sobre el carbono en el combustible), la du-
ración del recubrimiento refractario de la zona de reacción
aumenta cuando se hace reaccionar una alimentación de fuel-
oil pesado conteniendo un aditivo orgánico oxigenado en un
15 intervalo de temperaturas comprendido aproximadamente entre
1700° y 2800°F (927° y 1538°C) y una presión comprendida
aproximadamente entre 50 y 250 atmósferas.

Finalmente, mediante este procedimiento puede contro-
larse la cantidad de CH_4 en el gas efluente del generador pa-
20 ra producir un gas combustible de gran valor calorífico con-
teniendo un alto porcentaje de metano a un nivel dado de pro-
ducción de hollín.

El presente invento comprende mejoras en el proceso
de oxidación parcial para la generación de hidrógeno y CO
25 (gas de síntesis) o mejoras en la manufactura de gas reduc-
tor o en la producción de un gas combustible con un gran con-
tenido en calorías. Se mezcla alrededor de 1 a 80 % en pe-
so de un aditivo orgánico hidrocarbonoso oxigenado, sólido
o líquido, con un combustible carbonífero para constituir
30 un material de alimentación para un generador de gas de sín-



1 tesis, con un mínimo de 0,5 % en peso de oxígeno combinado. Esto permite la producción de gas a una temperatura más baja en la zona de reacción y con una relación menor de oxígeno libre a combustible para una relación dada de CH_4 a hollín.

5 Los aditivos orgánicos hidrocarbonosos oxigenados adecuados para el procedimiento de nuestro invento contienen alrededor de 5 a 60 % en peso de oxígeno combinado, v.g. isobutiraldehído y melazas. Otros materiales adecuados son: almidón y otros hidratos de carbono, serrín en polvo, serrín
10 de madera y otros materiales celulósicos, lodos derivados de los productos de petróleo en la refinación con ácidos, ácidos orgánicos, alcoholes, aldehídos, cetonas, lodos de aguas residuales y productos de desecho orgánicos que tienen cierto valor combustible y que contienen oxígeno combinado y líquidos de desecho de los procesos de fabricación
15 de papel que contienen sólidos orgánicos como hexosa, penta-sa y lignina.

Además, también puede utilizarse el fuel-oil que ha sido tratado previamente con oxígeno o aire para introducir
20 oxígeno en la molécula de aceite.

La mayor parte de los combustibles carboníferos utilizados en los procesos normales de oxidación parcial son adecuados para el procedimiento de nuestro invento, comprendidos los siguientes: aceite hidrocarbonado, cok de petróleo
25 alquitrán y mezclas de estos; también suspensiones de cok de petróleo en otros fluidos, como agua o aceite, v.g. una mezcla de 25 partes en peso de agua, 25 partes de melazas y 50 partes de cok de petróleo pulverizado, seco. Generalmente, con agua como único medio de suspensión, la relación
30 agua/cok es alrededor de 1/1 o mayor. No obstante, en la rea



1 lización de nuestro invento que utiliza melazas como parte
del medio de suspensión para el cok, la relación agua/com-
bustible puede ser reducida a 1/3 aproximadamente. Las me-
5 lazas son solubles en el combustible Bunker 840 hasta el
25 % en peso aproximadamente o más de melazas. Añadiendo
melaza a las suspensiones de cok en aceite se asegura una
mayor conversión del cok en gas de síntesis, sin aumentar
la velocidad de alimentación del oxígeno libre.

10 El uso de aditivos orgánicos oxigenados en la alimen-
tación de un generador de gas de síntesis supone un ahorro
de costes al permitir que el sistema funcione con menos
oxígeno libre. El sistema puede trabajar con una relación
atómica de oxígeno libre a carbono comprendida aproxima-
15 damente entre 0,500 y 1,20, una relación ponderal de vapor
de agua a combustible comprendida aproximadamente entre
0,2 y 1,00 y una presión comprendida entre 50 y 250 atmós-
feras aproximadamente. Reduciendo la proporción de oxígeno
libre, la temperatura en la zona de reacción puede ser dis-
minuída hasta que la producción de metano se hace aprecia-
20 ble sin formar una cantidad intolerable de hollín. La con-
centración de metano o del gas producido se encuentra ge-
neralmente en equilibrio con H_2 , H_2O , CO y CO_2 y es fun-
ción de la temperatura y de la presión. Además, la concen-
tración de metano aumenta a medida que lo hace la presión
de reacción y disminuye cuando aumenta la temperatura de
reacción. Haciendo trabajar al generador a altas presiones
25 (alrededor de 50 a 250 atmósferas) y a temperaturas rela-
tivamente más bajas (alrededor de $1700^{\circ}F$, 927° a
 $1371^{\circ}C$), la concentración de metano del gas de síntesis
30 puede ser controlada en un 10 % en moles aproximadamente o



1 más. Como tomando el valor calorífico bruto del metano por
unidad de volumen como 1010 aproximadamente, el de CO y
H₂ es alrededor de 321 y 324 respectivamente, se deduce
5 que el gas de síntesis con un elevado contenido en metano
es atractivo para uso como gas combustible.

Los siguientes ejemplos se dan para una mejor compren-
sión en el presente invento, pero no deben ser considerados
limitativos del mismo.

EJEMPLO 1

10 La factibilidad de utilizar isobutiraldehido (IBA)
como parte del material de alimentación para un generador
de gas de síntesis puede ser demostrada por los datos mos-
trados en la Tabla I, pruebas 2 y 3.

15 En la prueba 1 de control, la alimentación está cons-
tituida por Crudos Reducidos de California (CRC), mientras
que la alimentación para las pruebas 2 y 3 está constituida
por Crudos Reducidos de California mezclados respectivamen-
te con 48,9 y 73,2 % en peso de IBA. IBA comprende alrede-
dor del 22 % en peso de oxígeno combinado.

20 Para una proporción de hollín dada, la adición de IBA
al combustible hidrocarbonado líquido permite que el genera-
dor de gas de síntesis trabaje a una relación notablemente
reducida de oxígeno libre a combustible y a una temperatu-
ra de reacción más baja; sin embargo la concentración de
25 metano en el gas producido es mayor. Por ejemplo, comparan-
do los datos obtenidos en la prueba 1 (0 % en peso de IBA
en la alimentación) con los de la prueba 2 (48,9 % en peso
de IBA en la alimentación) se observa que añadiendo IBA al
material de alimentación y manteniendo una proporción de
30 carbono en la alimentación de 1,2 % en peso aproximadamente



1 y una relación ponderal de vapor de agua/combustible del
orden de 0,37, el oxígeno libre cargado en el generador
se reduce en más de un 19 % (7.529 SCFH(213,12 m³/hora) pa-
ra la prueba 1 comparado con 6.103 SCFH (172,68 m³/hora)
5 para la prueba 2), el consumo de oxígeno libre (expresado
como SCF/MSCF, o m³/Nm³ H₂ + CO) se reduce de 240,2 para
la prueba 1 a 232,8 para la prueba 2 y la proporción de me-
tano en el gas producido en moles por ciento aumenta de
0,30 en la prueba 1 a 2,24 en la prueba 2. La temperatura
10 en la zona de reacción también baja de unos 2485°F (1363°C)
en la prueba 1 a 2326°F (1274°C) en la prueba 2, debido a
que los aditivos orgánicos oxigenados sufren una reacción
endotérmica y a la reducción en la cantidad de oxígeno li-
bre que intervienen en la reacción exotérmica.

15 Aumentado la cantidad de aditivo orgánico oxigenado en
el material de alimentación, por ejemplo a 73,2 en peso de
IBA en la prueba 3, la proporción de hollín disminuye toda-
vía más a 0,34 % en peso. Además, la relación molar CH₄/ho-
llín aumenta a medida que lo hace el porcentaje en peso de
20 aditivo IBA cargado con el combustible. En comparación con
la prueba de control 1, la baja proporción de hollín en la
prueba 3 se consigue con un consumo menor de oxígeno libre
y a una temperatura de reacción más baja. Se cree que el
contenido en oxígeno del IBA (22 % en peso de oxígeno) y
25 no su volatilidad, influyen sobre la proporción de hollín.

30 Se ha encontrado inesperadamente que aunque la produc-
ción de hollín en la prueba 3 es desusadamente baja, no
existe ninguna evidencia de daños al recubrimiento refrac-
tario de la zona de reacción después de una prolongada ope-
ración del generador. Por consiguiente, la cantidad de car-



1 bono sin convertir en la corriente efluente de la zona de
reacción puede mantenerse en un valor bajo, haciendo posi-
ble con ello las simplificación o eliminación de la unidad
de recuperación de carbono que ahora forma parte del siste-
5 ma convencional de purificación del gas de síntesis, con
un importante ahorro en el precio de coste.

10

15

20

25

30

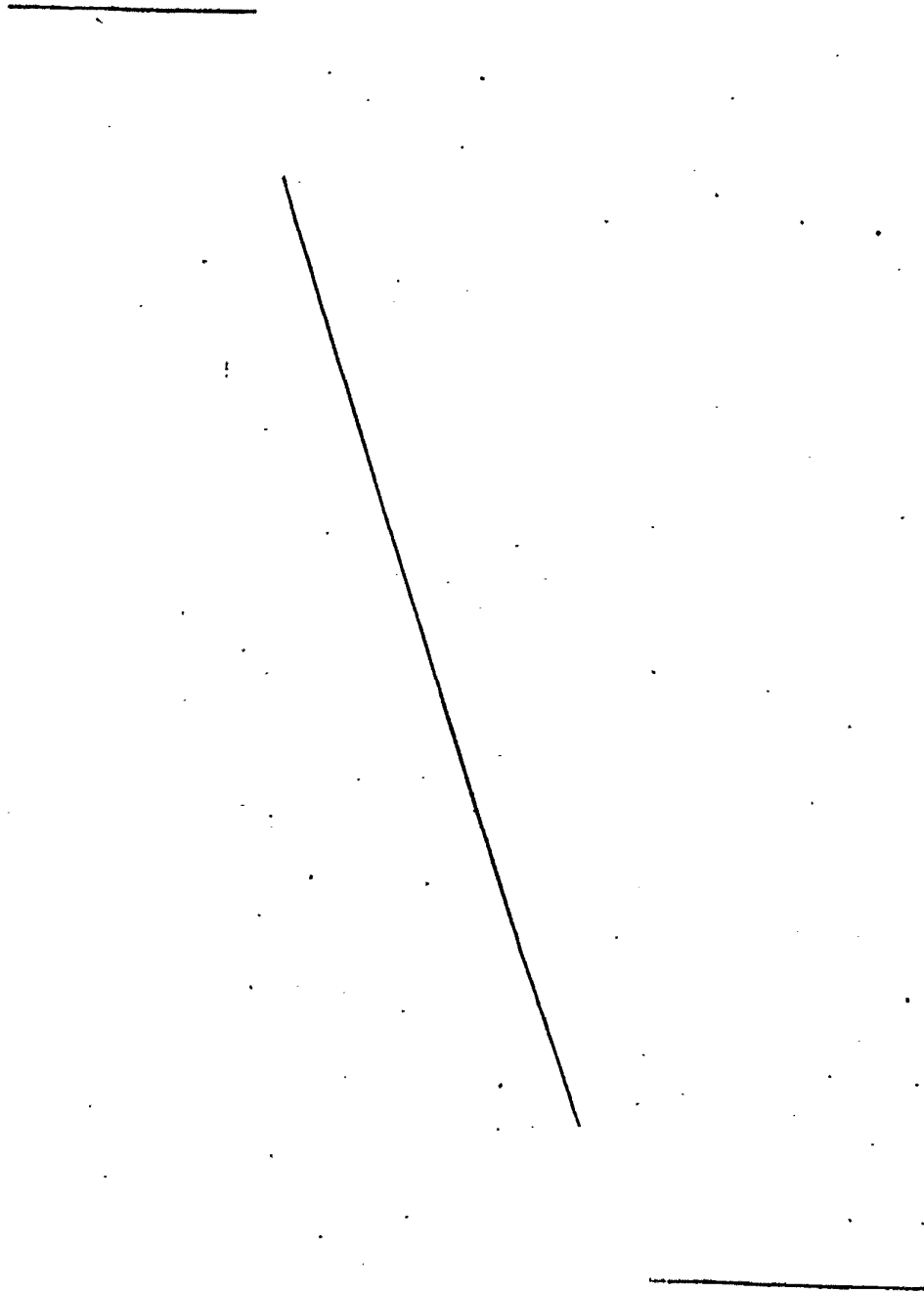


TABLA I

Generación de Gas de síntesis

	1	2	3	4	5	6
1 Prueba de						
Carga de combustible						
Aceite procesado, lb/h (kg/h)	629,5 (285,5)	629,4 (285,3)	629,8 (285,7)	435,4 (197,5)	442,3 (200,6)	451,7 (204,9)
Peso específico, °API	14,4	29,4	38	6,1	5,0	4,4
Composición, % en peso						
Unidos Reunidos de California (CRC) o Residuos de Vacío (RV)	CRC 100	CRC 51,1	CRC 26,8	RV 100	RV 95,0	RV 93,0
Isobutiraldehído (IBA) o melaza de sorgo (M)	IBA 0	IBA 48,9	IBA 73,2	M 0,0	M 5,0	M 7,0
Oxígeno en combustible proporcionado por IBA o M, % en peso	0	11,3	16,5	0	2,6	4,3
10 Carga de agua en el proceso						
Agua del proceso, lb/h (kg/h)	233,8 (106,0)	236,8 (107,4)	236,3 (107,2)	233,2 (105,8)	223,8 (101,5)	235,0 (106,6)
Carga de oxígeno	7529 (213,1)	6103 (175,6)	5696 (161,2)	5355 (151,6)	4751 (134,4)	4482 (126,8)
Operación del generador						
Temperatura de la zona de reacción, °F (°C)	2485 (1363)	2326 (1274)	2394 (1312)	2075 (1135)	1947 (1064)	1785 (974)
Presión, psig (kg/cm ² manométricos)	1000 (70,3)	1000 (70,3)	1014 (71,3)	1035 (72,8)	1040 (73,1)	1040 (73,1)
Caudal de gas producido seco, SCFH (m ³ /h) forzado	33505 (946,3)	28384 (602,9)	27902 (789,5)	22719 (642,3)	21184 (599,2)	21620 (511,5)
Composición del gas producido, moles por ciento	H ₂ 48,62 CO 44,93 CO ₂ 5,68 CH ₄ 0,30 H ₂ S 0,34 N ₂ 0,02 A 0,08	47,37 44,96 5,18 2,24 0,13 0,02 0,08	48,77 43,37 5,73 1,94 0,07 0,02 0,08	46,49 44,38 8,30 0,40 0,23 0,12 0,08	45,92 40,37 10,04 3,33 0,24 0,02 0,08	45,72 40,55 9,71 3,67 0,25 0,02 0,08
20 Funcionamiento						
Relación de oxígeno libre/combustible, SCF/lb (m ³ /kg)	12,0 (0,74)	9,8 (0,60)	9,10 (0,56)	12,3 (0,76)	10,7 (0,66)	9,9 (0,61)
Relación de vapor de agua/combustible, lb/lb (kg/kg)	0,37 (0,17)	0,38 (0,17)	0,37 (0,17)	0,53 (0,24)	0,50 (0,23)	0,52 (0,24)
Consumo de oxígeno libre, SCF/lb (m ³ /kg) H ₂ + CO	240,20 (6,8)	232,8 (6,6)	221,5 (6,3)	259,4 (7,4)	259,9 (7,4)	240,3 (6,8)
Carbono sin convertir (proporción de molfn) % en peso	1,2 31340 (886,6)	1,2 26210 (741,9)	0,34 25710 (727,1)	0,62 20640 (584,1)	3,71 18270 (515,6)	2,69 18650 (527,4)
Relación de hidrógeno/carbono, átomo/átomo	2,04	2,37	2,53	2,03	2,21	2,12
Relación CH ₄ /molfn, moles/moles	0,48	3,5	11,1	0,91	1,60	2,46

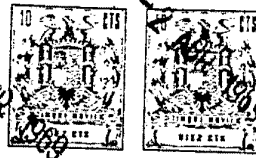
TABLA I

Generación de gas de síntesis

1	Prueba nº	1	2
	<u>Carga de combustible</u>		
	Aceite procesado, lb/h (kg/h)	629,5 (285,5)	629,5 (285,5)
	Peso específico, °API	14,4	29
5	Composición, % en peso		
	Crudos Reducidos de California (CRC) o Residuos de Vacío (RV)	CRC 100	CRC 5
	Isobutiraldehído (IBA) o melaza de sorgo (M)	IBA 0	IBA 4
	Oxígeno en combustible proporcionado por IBA o M, % en peso	0	11
	<u>Carga de agua en el proceso</u>		
	Agua del proceso, lb/h (kg/h)	233,8 (106,0)	236 (107)
10	<u>Carga de oxígeno</u>		
	Caudal de oxígeno libre, SCFH (m ³ /h)	7529 (213,1)	6103 (175)
	<u>Operación del generador</u>		
	Temperatura de la zona de reacción, °F (°C)	2485 (1363)	2326 (1274)
	Presión, psig (kg/cm ² manométricos)	1000 (70,3)	1000 (70,3)
15	Caudal de gas producido seco, SCFH (m ³ /h) forzado	33505 (948,3)	28384 (802,3)
	Composición del gas producido, moles por ciento		
	H ₂	48,62	47,0
	CO	44,93	44,0
	CO ₂	5,68	5,0
	CH ₄	0,30	2,0
	H ₂ S	0,34	0,0
	N ₂	0,02	0,0
20	A	0,08	0,0
	<u>Funcionamiento</u>		
	Relación de oxígeno libre/combustible, SCF/lb (m ³ /kg)	12,0 (0,74)	9,8 (0,6)
	Relación de vapor de agua/combustible, lb/lb (kg/kg)	0,37	0,3
	Relación oxígeno/carbono, átomo/átomo	0,87	0,8
	Consumo de oxígeno libre, SCF/MSCF (m ³ /Nm ³) H ₂ + CO	240,20	232,8
	Carbono sin convertir (proporción de hollín) % en peso	1,2	1,2
	H ₂ + CO, SCFH (m ³ /h)	31340 (886,6)	26210 (741,9)
25	Relación de hidrógeno/carbono, átomo/átomo	2,04	2,3
	Relación CH ₄ /hollín, moles/moles	0,48	3,5

TABLA I

ñ de gas de síntesis



	1	2	3	4	5	6
	629,5 (285,5) 14,4	622,4 (282,3) 29,4	629,8 (285,7) 38	435,4 (197,5) 6,1	442,3 (200,6) 5,0	451,7 (204,9) 4,4
de	CRC 100 IBA 0	CRC 51,1 IBA 48,9	CRC 26,8 IBA 73,2	RV 100 M 0,0	RV 95,0 M 5,0	RV 93,0 M 7,0
M,	0	11,3	16,5	0	2,6	4,3
	233,8 (106,0)	236,8 (107,4)	236,3 (107,2)	233,2 (105,8)	223,8 (101,5)	235,0 (106,6)
	7529 (213,1)	6103 (175,6)	5696 (161,2)	5355 (151,6)	4751 (134,4)	4482 (126,8)
	2485 (1363) 1000 (70,3) 33505 (948,3)	2326 (1274) 1000 (70,3) 28384 (802,9)	2394 (1312) 1014 (71,3) 27902 (789,5)	2075 (1135) 1035 (72,8) 22719 (642,3)	1947 (1064) 1040 (73,1) 21184 (599,2)	1785 (974) 1040 (73,1) 21620 (511,5)
	48,62 44,93 5,68 0,30 0,34 0,02 0,08	47,37 44,96 5,18 2,24 0,13 0,02 0,08	48,77 43,37 5,73 1,94 0,07 0,02 0,08	46,49 44,38 8,30 0,40 0,23 0,12 0,08	45,92 40,37 10,04 3,33 0,24 0,02 0,08	45,72 40,55 9,71 3,67 0,25 0,02 0,08
³ /kg)	12,0 (0,74)	9,8 (0,60)	9,10 (0,56)	12,3 (0,76)	10,7 (0,66)	9,9 (0,61)
/kg)	0,37 0,87	0,38 0,811	0,37 0,797	0,53 0,881	0,50 0,804	0,52 0,748
CO	240,20	232,8	221,5	259,4	259,9	240,3
n peso	1,2	1,2	0,34	0,82	3,71	2,69
	31340 (886,6) 2,04 0,48	26210 (741,9) 2,37 3,5	25710 (727,1) 2,53 11,1	20640 (584,1) 2,03 0,91	18270 (515,6) 2,21 1,60	18650 (527,4) 2,12 2,46



1

EJEMPLO 2

5

10

El uso de melaza de sorgo como aditivo orgánico oxidado en el material de alimentación de un generador de gas de síntesis puede ser ilustrado por los datos mostrados en la Tabla I, pruebas 5 y 6. El material de alimentación para la prueba de control 4 está constituido por Residuo de Vacío normal (RV), mientras que el material de alimentación para las pruebas 5 y 6 está constituido por Residuo de Vacío mezclado respectivamente con 5 y 7 % en peso de melaza de sorgo. La melaza de sorgo contienen alrededor del 40 % en peso de oxígeno combinado.

15

20

25

30

Los efectos de la carga de un generador de gas de síntesis con una alimentación constituida por un combustible hidrocarbonado líquido, v.g. fuel-oil pesado o residuo de vacío mezclado con melaza, son similares a los descritos en el Ejemplo 1 para el IBA. La concentración de metano en el gas efluente del generador aumenta a medida que disminuye la temperatura en la zona de reacción y la relación CH_4 /hollín aumenta a medida que lo hace el porcentaje en peso de melaza cargada en el material de alimentación. Por ejemplo, manteniendo una concentración de CH_4 en el gas producido comprendida aproximadamente entre 3,33 y 3,67 % en moles y una relación en peso de vapor de agua/combustible de 0,50-0,52 aproximadamente, cuando el 5 % en peso de melaza en el material de alimentación de la prueba 5 se aumenta a 7 % en peso en la prueba 6, la proporción de hollín de 3,71 % en peso en la prueba 5 se reduce a 2,69 % en peso en la prueba 6, aunque el caudal de oxígeno libre en la prueba 6 (4482 SCFH, 126,82 m³/hora) es menor que el caudal de oxígeno libre en la prueba 5 (4751 SCFH, 134,44 m³/hora). Además,



1 los datos obtenidos en la pruebas 4, 5 y 6 demuestran que tanto la relación de oxígeno/combustible como el consumo de oxígeno libre disminuyen a medida que aumenta la cantidad de melaza en la alimentación.

5 La eficacia del isobutiraldehído como aditivo orgánico oxigenado en comparación con la melaza de sorgo puede ser demostrada por los datos de la Tabla I mediante una representación semilogarítmica que presenta "el porcentaje en peso de oxígeno en el combustible" (proporcionado por el isobutiraldehído o por la melaza) en abcisas y "la relación molecular CH_4 /hollín" en ordenadas. Las líneas rectas resultantes indican que la relación CH_4 /hollín para cada material de alimentación aumenta exponencialmente con el contenido en oxígeno del combustible. Las pruebas realizadas con una alimentación formada por melaza y residuo de vacío a una relación de vapor de agua/combustible ligeramente mayor, presentan una mayor relación CH_4 /hollín para cualquier cantidad fija de oxígeno en la alimentación.

20 EJEMPLO 3

Para demostrar todavía más la relación entre la proporción de hollín y el oxígeno combinado en el combustible, se introduce en un generador de gas de síntesis Crudo Reducido de California normal a 1000 psig (70,3 kg/cm² manométricos) y con una relación en peso de vapor de agua/combustible de 0,38, para producir una proporción de hollín de aproximadamente 3,0% en peso (calculado sobre el carbono en la alimentación) y 0,46% en moles de metano. Cuando se carga isobutiraldehído con CRC en una cantidad tal que el oxígeno combinado en el material de alimentación es alrededor de 7% en peso, la proporción de hollín en el gas



1969

1 producido se reduce diez veces, hasta 0,30 % en peso apro-
ximadamente. Análogamente, se introduce Residuo de Vacío
normal en un generador de gas de síntesis que opera a
1000 psig (70,3 kg/cm² manométricos) con una relación en
5 peso de vapor de agua/combustible de 0,55, para producir
una proporción de hollín de 3,0 % en peso aproximadamente
y 0,71 % en moles de metano. Cuando se carga melaza de sor-
go con el residuo de vacío en una cantidad tal que el oxí-
geno combinado en la alimentación es alrededor de 4,5 %
10 en peso de oxígeno, la proporción de hollín disminuye apro-
ximadamente diez veces hasta alrededor de 0,30 % en peso
del carbono de la alimentación. Por consiguiente, en las
condiciones descritas, la melaza es más eficaz que el IBA
para reducir la proporción de hollín.

15

EJEMPLO 4

20

25

30

Puede producirse gas combustible mediante el procedi-
miento de nuestro invento en un generador de gas de sínte-
sis operando con una relación de H₂O a combustible de 0,4,
una presión de 1640 psig (115,3 kg/cm² manométricos) apro-
ximadamente, una temperatura de unos 1800°F (982°C) y con
un material de alimentación constituido por una mezcla
50/50 en peso de fuel-oil pesado e IBA. La composición apro-
ximada del gas producido, en moles por ciento, es la siguien-
te: CO₂ - 4,6; CO - 36,1; H₂ - 34,0; CH₄ - 10,0 y H₂O - 6,2.
El valor calorífico bruto del gas producido es alrededor de
386 Btu/pie³ (3435 Kcal/m³) y si se desea puede ser aumenta-
do elevando la concentración de metano con gran poder calo-
rífico. Por ejemplo, puede ser expulsado el CO₂ del gas pro-
ducido y extraída después la mezcla de CO y CH₄ como gas
con un poder calorífico de 480 Btu/pie³ (4271,9 Kcal/m³).



1 El H₂ puro residual puede ser utilizado para la síntesis
de amoniaco o para hidrotretamiento. Alternativamente, si
el CO es gas de agua convertido primero en CO₂ y H₂, enton
ces puede obtenerse CH₄ puro como una corriente e hidróge-
5 no puro como una segunda corriente, después de expulsar
el CO₂. O bien puede emplearse nitrógeno líquido para el
enfriamiento criogénico en un sistema de lavado con nitró-
geno en el que dicho producto gaseoso se separa en una co-
rriente constituida esencialmente por metano con algo de
10 nitrógeno y CO y una segunda corriente constituida por hi-
drógeno y nitrógeno, que puede ser utilizado como alimen-
tación para la síntesis del amoniaco. Las plantas de lava-
do con nitrógeno no recuperan la mezcla de nitrógeno y me-
tano porque su contenido en metano es insuficiente (sola-
15 mente alrededor de 0,2 a 0,4 % del gas de síntesis crudo).
Ahora, sin embargo, con 10 moles por ciento o más de meta-
no en el gas de síntesis, la mezcla de nitrógeno-metano es
útil como gas combustible.

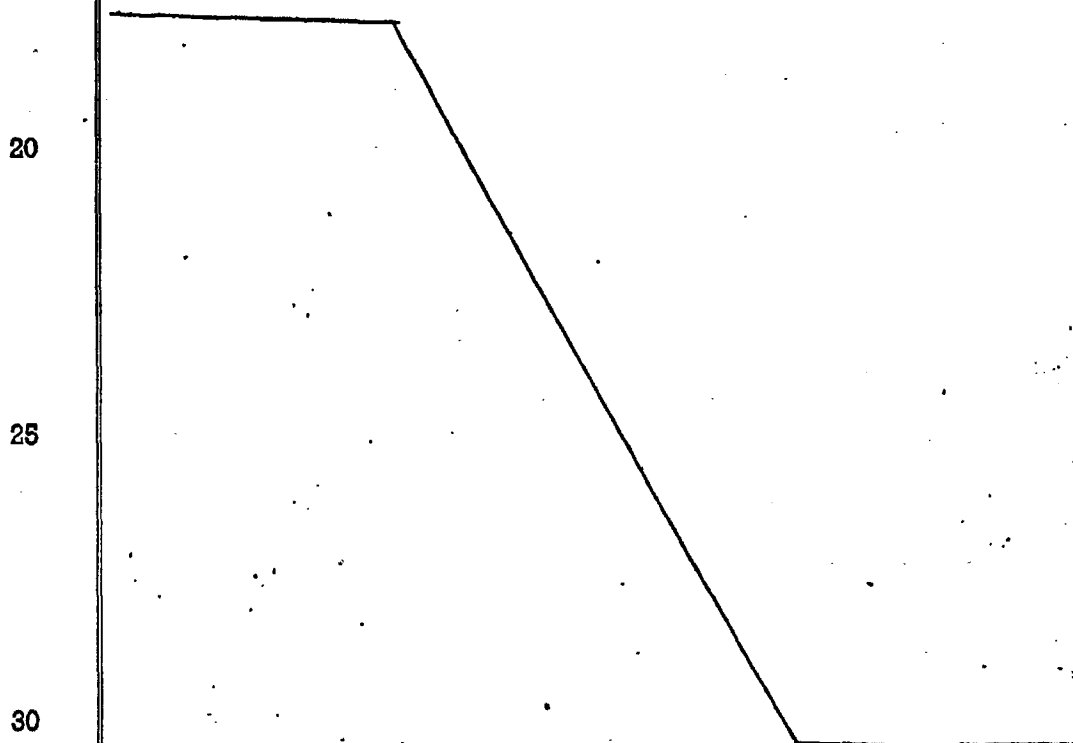
20 En resumen, la adición de aditivos orgánicos oxigena-
dos a la alimentación de un generador de gas de síntesis
como se ha descrito en los ejemplos anteriores da un gas
con proporciones de hollín desusadamente bajas, que requie-
re una reducción en el caudal de alimentación de oxígeno li-
bre para mantener la proporción de hollín deseada. El menor
25 caudal de oxígeno produce una temperatura más baja en el ge-
nerador y un contenido mayor de metano en el gas de síntesis.
Además, se puede producir gas combustible con una concentra-
ción de metano de 10 % en moles aproximadamente o más. Por
lo tanto, el efecto de la adición de materiales orgánicos
30 oxigenados al material de alimentación del generador es



1 producir una temperatura de reacción más baja y un consumo de oxígeno menor para más metano a un nivel dado de producción de hollín y una relación fija de vapor de agua/com-
hustible.

5 El procedimiento del invento ha sido descrito en forma general y mediante ejemplos que hacen referencia a aditivos orgánicos oxigenados, materiales de alimentación hidrocar-
bonados, corrientes de gas efluente y otros varios materia-
les de composición particular, solamente para mayor clari-
10 dad y con fines ilustrativos. Los expertos en la técnica de-
ducirán de lo que antecede que pueden hacerse diversas modi-
ficaciones del procedimiento, materiales y cantidades de
materiales aquí descritos sin apartarse del espíritu del
invento.

15 En resumen, la Patente de Invención que se solicita
recaerá sobre las siguientes:





1969

REIVINDICACIONES

1

1. Un procedimiento para la producción de gas de síntesis constituido principalmente por hidrógeno y monóxido de carbono y pequeñas cantidades de metano y hollín de carbono sin convertir, cuyo procedimiento consiste en hacer reaccionar un material de alimentación formado por una mezcla de un combustible carbonífero y un material orgánico hidrocarbonos oxigenado suministrado en cantidad suficiente para proporcionar un mínimo de 0,5 % en peso de oxígeno combinado en el material de alimentación, en una zona de reacción a una temperatura comprendida aproximadamente entre 1700°F y 2800°F (927°C y 1538°C), una presión comprendida entre 50 y 250 atmósferas aproximadamente, una relación ponderal de vapor de agua/combustible comprendida entre 0,2 y 1,0 aproximadamente y una relación atómica de oxígeno libre/carbono comprendida entre 0,500 y 1,20 aproximadamente y conteniendo dicho material orgánico hidrocarbonoso oxigenado de 5 a 60 % en peso aproximadamente de oxígeno combinado.

5

10

15

20

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que dicho material orgánico hidrocarbonoso oxigenado se encuentra presente en la alimentación en una cantidad que oscila entre 5 y 80 % aproximadamente.

25

3. Un procedimiento para la producción de gas de síntesis y gas combustible que consiste en:

30

(1) hacer reaccionar un material de alimentación formado por una mezcla de un combustible carbonífero y un material orgánico hidrocarbonoso oxigenado suministrado en cantidad suficiente para proporcionar un mínimo de 0,5 % en peso de oxígeno combinado en el material de alimentación, en una



1 zona de reacción a una temperatura comprendida entre 1700°F
y 2500°F (927°C y 1371°C), una presión comprendida entre
50 y 250 atmósferas aproximadamente, una relación ponderal
de vapor de agua/combustible comprendida entre 0,2 y 1,0
5 aproximadamente y una relación atómica de oxígeno libre/car-
bono comprendida entre 0,50 y 1,00 aproximadamente, para
producir una mezcla gaseosa constituida principalmente por
monóxido de carbono e hidrógeno y conteniendo metano en la
proporción de unos 10 moles por ciento o más; y tratar la
10 mezcla gaseosa mediante una de las siguientes operaciones
adicionales (2) a (6) o una combinación factible de dos o
más de dichas operaciones;

(2) someter la mezcla gaseosa procedente de (1) a una
reacción de transformación de gas de agua con vapor de agua
15 a una temperatura comprendida aproximadamente entre 350°F y
1050°F (177°C y 566°C) para producir H₂ y CO₂;

(3) separado el dióxido de carbono de la corriente de
gas transformado procedente de (2);

(4) poner en contacto el gas residual procedente de
20 (3) con N₂ líquido en una operación de lavado con nitróge-
no;

(5) recuperar una primera corriente gaseosa constituida
por CH₄ y conteniendo algo de H₂ y CO sin convertir proce-
dente de (4); y

(6) recuperar una segunda corriente gaseosa constituida
25 por H₂ y N₂ procedente de (4).

4. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindi-
caciones 1 a 3, en el que el material orgánico hidrocarbo-
noso oxigenado está constituido por 1,0 a 20 % en peso apro-
30 ximadamente de melaza y el combustible carbonífero está



1969

1 constituido por fuel-oil pesado.

5 5. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3, en el que el material orgánico hidrocarbonoso oxigenado está constituido por 20 a 80 % en peso aproximadamente de isobutiraldehido y el combustible carbonifero está constituido por fuel-oil pesado.

10 6. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3, en el que dicho material de alimentación está formado por una mezcla de aproximadamente 15 a 40 partes en peso de agua, 5 a 40 partes en peso de melaza y 45 a 55 partes en peso de cok de petróleo pulverizado seco.

15 7. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE GAS DE SINTESIS".

20 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria, que consta de dieciocho páginas mecanografiadas.

Madrid, 2 de abril de 1.969

BERNARDO UNGRIA

P.P.

25

30

30