

Int. Cl.:	C10K



PATENTE DE INVENCION

WW/VC/1234/5.

403680

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN GAS COMBUSTIBLE
DE ALTO VALOR CALORIFICO.-

Solicitante THE GAS COUNCIL, entidad británica, residente en 59
Bryanston Street, Marble Arch, Londres, W1A 2AZ,
Inglaterra.-

Este invento se relaciona con la producción de gases combustibles altamente caloríficos a partir de alimentaciones de hidrocarburos líquidos y, en particular, con la producción de sustitutos del gas natural. Las alimentaciones pueden comprender destilados, aceites crudos y fracciones de

5.

403680



aceites residuales.

5. El gas rico en hidrocarburo producido por la hidrogenación térmica de aceites por medio de un hidrogenador de lecho fluidificado o de un hidrogenador de reciclado gaseoso, contiene una notable proporción de hidrógeno y una velocidad de llama relativamente alta debido al contenido en hidrógeno residual de los reactivos. En algunos casos, por ejemplo, en la producción de sustituto del gas natural es conveniente un bajo contenido en hidrógeno, v.g., inferior al 10% de hidrógeno en volumen. La exigencia puede alcanzar tan solo un 1% en algunas circunstancias. Se puede poner en práctica la separación criogénica del hidrógeno que se recicla al hidrogenador, o bien emplear otras técnicas tales como absorción en tamiz molecular, absorción de hidrocarburo con disolvente o centrifugación a gran velocidad. Nuestro método de preferencia consiste en hacer reaccionar el hidrógeno con otros componentes del gas sobre un catalizador apropiado, para formar metano. El gas final es casi completamente metano con pequeñas cantidades de nitrógeno, hidrógeno y óxidos de carbono. Esto se conoce como hidrogenación secundaria.
- 10.
- 15.
- 20.
25. Según el invento, un procedimiento para la producción de gas combustible de alto valor calorífico a partir de un gas que contiene metano, y que contiene también pequeñas cantidades de hidrocarburos parafínicos de hidrógeno, óxidos de carbono y componentes aromáticos, comprende ajustar las proporciones del hidrocarburo no metánico, óxidos de carbono y componentes aromáticos, poniendo en contacto el gas con un catalizador de hidrogenación a temperaturas y presión elevadas, de forma que el hidrógeno presente en el gas reaccione con
30. dichos componentes para producir una concentración máxima de

403680



5. metano en el gas producto. El gas que contiene metano es preferiblemente el producto de una reacción de hidrogenación primaria y el proceso comprende enfriar el gas hasta la condensación y separar prácticamente todos los componentes aromáticos de dicho gas poniendo el gas a una temperatura comprendida dentro de los límites de 200°C a 375°C, poniendo en contacto el gas con dicho catalizador de hidrogenación a una presión del orden de 10 a 100 atmósferas y regulando la temperatura de salida del gas de dicha zona de reacción catalítica a una temperatura del orden de 400°C a 580°C.
- 10.

La primera etapa del proceso puede ser una etapa de hidrogenación primaria donde la carga de alimentación de hidrocarburo líquido se convierte en un gas conteniendo metano, etano e hidrógeno residual y un condensado aromático.

15. El gas procedente de la primera etapa, después de un tratamiento para eliminar azufre, si fuera necesario, se elabora en una segunda etapa, o hidrogenación secundaria, con el fin de reducir el contenido en hidrógeno y convertir el gas producto en un sustituto del gas natural.

20. La primera etapa o etapa de hidrogenación primaria del procedimiento se puede llevar a cabo en un hidrogenador de lecho fluidificado descrito en nuestra patente británica 1.154.321, o en un hidrogenador de reciclo gaseoso descrito en nuestra patente británica 1.031.717.

25. Para permitir que la naturaleza del invento se comprenda con facilidad se describen varias formas del proceso de elaboración tomando como referencia las Figuras 1 y 2 de los diagramas de flujo adjuntos.

30. Según una forma del procedimiento, el gas de hidrogenación (a) y el aceite crudo (b) se introducen en el hidro-

403680



5. genador primario (1) y el gas rico en metano del hidrogenador (1) se enfría en (2) para separar hidrocarburos aromáticos condensables (c) y después se hace pasar a través de una etapa de purificación (3), cuyo objeto principal es reducir la concentración de compuestos de azufre (principalmente sulfuro de hidrógeno) hasta un nivel aceptable para un catalizador de hidrogenación secundaria. El gas purificado se pone a una temperatura apropiada en (4) antes de penetrar en una etapa de hidrogenación secundaria (5). En ciertas condiciones, se puede añadir vapor de agua (d), si se desea, para evitar la deposición de carbono. La temperatura de los gases que salen de la etapa de hidrogenación secundaria se regula en (6) para obtener el nivel deseado de concentración de metano. Los gases se enfrían entonces en (8) y después de secarse en (9) a las condiciones de tuberías de conducción, quedan dispuestos para la distribución. Como variante, los gases pueden pasar a una etapa final de metanación catalítica (7) para aumentar adicionalmente la concentración de metano en el gas del producto final.
- 10.
- 15.
20. Se comprenderá que la etapa de hidrogenación secundaria se puede llevar a cabo convenientemente en una, dos o más etapas de reacción para obtener un equilibrio de reacción conveniente. Por ejemplo, si así se desea, se puede expulsar el vapor de agua añadido a la primera etapa antes de la siguiente para mejorar la composición gaseosa en equilibrio.
25. Las etapas de reacción se puede disponer para que tengan lugar dentro de un solo recipiente de reacción o en una pluralidad de recipientes dispuestos apropiadamente para conseguir la reacción.
30. Las reacciones se pueden llevar a cabo en la etapa

403680



5. de hidrogenación secundaria prácticamente a la misma presión que en el hidrogenador primario. Cuando el hidrogenador primario funciona a elevada presión, esta presión elevada quedará disponible, por lo tanto, para fines de distribución. Se comprenderá que el empleo de las presiones más elevadas facilita la producción de gas con alto contenido en metano.

10. Según una variante del procedimiento (figura 2), el gas rico en metano procedente del hidrogenador primario (1) se enfría solamente hasta un límite que permita que por lo menos algunos de los hidrocarburos aromáticos pasen a través de una primera etapa de purificación (3) y se condensen ulteriormente con un contenido en azufre relativamente bajo, pasando el gas a través de una segunda etapa (3') o etapa de purificación fina, antes de penetrar en la etapa de hidrogenación secundaria.

15. Cuando existe más hidrógeno del que puede reaccionar en las condiciones de equilibrio establecidas en el reactor con otros componentes del gas; se puede obtener una reducción adicional del contenido de hidrógeno abasteciendo cantidades adicionales de reactivos tales como óxidos de carbono o hidrocarburos por (e). Estos componentes suelen tener lugar en los gases del producto del hidrogenador primario en cierto grado, pero se pueden aumentar, por ejemplo, limitando la eliminación de dióxido de carbono del gas de hidrogenación abastecido al hidrogenador primario. Si dicha eliminación reduce indeseablemente la presión parcial del hidrógeno en el hidrogenador primario, el dióxido de carbono separado del gas se puede recuperar y comprimir de nuevo en el vapor de agua (d) que penetra en la etapa de hidrogena-

20.

25.

30.

403680



ción secundaria, según se ilustra en la Figura 2. Si se dispone de dióxido de carbono procedente de cualquier otra fuente de suministro, lógicamente se puede utilizar.

5. Si se desea, se puede introducir una carga adicional de hidrocarburo con los gases que penetran en la etapa de hidrogenación secundaria. Este hidrocarburo adicional puede ser, por ejemplo, benceno separado del condensado recuperado del gas del producto del hidrogenador primario.

10. Los ejemplos que siguen se incluyen como ilustrativos del invento y en cada caso el catalizador utilizado en la etapa de hidrogenación secundaria y en la etapa de metanación, comprendía un lecho de catalizador de níquel-alúmina particulado que se había preparado por coprecipitación de compuestos de níquel y aluminio a partir de una solución acuosa, seguido por la reducción del compuesto de níquel en la mezcla a níquel metálico. El catalizador contenía alrededor de un 50% a un 60% de níquel en peso y una pequeña cantidad, v.g., menos del 1% de metal alcalino o metal alcalino-térreo.
15. Se comprenderá que se pueden emplear otros catalizadores de hidrogenación conocidos en la etapa secundaria, particularmente aquellos que contienen metales del grupo 8 de la tabla periódica. Según se ha descrito anteriormente, la etapa de hidrogenación secundaria se puede dividir en una pluralidad de etapas de reacción y se puede emplear catalizador que
20. tenga composiciones y características diferentes en las etapas sucesivas.
- 25.

Ejemplo 1

Un gas producido por la hidrogenación térmica de aceite crudo, de composición:

403680



5.	CO ₂	0.2	<u>(% por volumen)</u>
	CO	2.86	
	H ₂	33.27	
	CH ₄	50.10	
	C ₂ H ₆	12.96	
	C ₂ H ₆	0.61	

se mezcló con vapor de agua sobre una base de 20 volúmenes de vapor de agua por 100 volúmenes de gas seco. Esta mezcla se precalentó a 300°C y se introdujo en un hidrogenador catalítico que funcionaba a una presión de 25 atmósferas. Los productos de este hidrogenador salieron a una temperatura de 536°C y el gas producido tenía una composición, sobre una base seca, de:

15.	CO ₂	2.10	<u>(% por volumen)</u>
	CO	0.44	
	H ₂	15.28	
	CH ₄	82.18	

Los productos de reacción se enfriaron para reducir el contenido de vapor de agua hasta una base de 5 volúmenes de vapor de agua por 100 volúmenes de este gas seco de salida, y esta mezcla se introdujo a 250°C en un metanador. Los productos del metanador salieron a 380°C y el gas producido tenía una composición, sobre una base seca, de:

25.	CO ₂	0.03	<u>(% por volumen)</u>
	CO	nada	
	H ₂	6.29	
	CH ₄	93.68	

El gas de alimentación tenía un valor calorífico de 7.884 Kcal/m³ y un factor de velocidad de llama de Weaver de 25,8. El gas del producto final tenía un valor calorífico

403680



de 8.712 Kcal/m³ y un factor de velocidad de llama Weaver de 15,8. Por cada 100 volúmenes de gas de alimentación se produjeron 88,3 volúmenes de producto final.

Ejemplo 2

5. Un gas producido por la hidrogenación térmica de aceite crudo, de composición como en el ejemplo 1, se mezcló con dióxido de carbono para obtener un gas de composición:

	<u>% por volumen</u>
10. CO ₂	1.71
CO	2.81
H ₂	32.76
CH ₄	49.36
C ₂ H ₆	12.76
15. C ₆ H ₆	0.60.

Este gas se mezcló con vapor de agua sobre la base de 20 volúmenes de vapor de agua por 100 volúmenes de gas seco. La mezcla se precalentó a 300°C y se introdujo en un hidrogenador catalítico que funcionaba a 25 atmósferas de presión. Los productos procedentes de este hidrogenador salieron a una temperatura de 500°C y el gas producido tenía una composición, sobre una base seca, de:

	<u>% por volumen</u>
20. CO ₂	3.28
CO	0.64
25. H ₂	14.36
CH ₄	81.72

Los productos de reacción se enfriaron para reducir el contenido de vapor de agua hasta una base de 5 volúmenes de vapor de agua por 100 volúmenes de este gas seco, y esta mezcla se introdujo entonces a 250°C en un metanador. Los

403680



productos del metanador salían a 402°C y el gas producido tenía una composición de:

	<u>% por volumen</u>
5. CO ₂	1.08
CO	0.03
H ₂	3.64
CH ₄	95.25.

El gas de alimentación tenía un valor calorífico de 7.769 Kcal/m³ y un factor de velocidad de llama Weaver de 25,5. El producto final tenía un valor calorífico de 8.775 Kcal/m³ y un factor de velocidad de llama Weaver de 15,0. Por cada 100 volúmenes de gas de alimentación se produjeron 86,1 volúmenes de gas final.

Ejemplo 3

15. Un gas producido por la hidrogenación térmica de aceite crudo, de composición como en el Ejemplo 1, se mezcló con benceno para obtener un gas de composición:

	<u>% por volumen</u>
20. CO ₂	0.20
CO	2.84
H ₂	33.06
CH ₄	49.80
C ₂ H ₆	12.88
C ₆ H ₆	1.22.

25. Este gas se mezcló con vapor de agua sobre la base de 20 volúmenes de vapor de agua por 100 volúmenes de gas seco. La mezcla se precalentó a 300°C y se introdujo en un hidrogenador catalítico que funcionaba a 25 atmósferas de presión. Los productos de este hidrogenador salían a una temperatura de 544°C y el gas producido tenía una composi-

30.

403680



ción, sobre una base seca, de:

	<u>% por volumen</u>
CO ₂	2.95
CO	0.67
5. H ₂	13.71
CH ₄	82.67

Los productos de reacción se enfriaron para reducir el contenido de vapor de agua hasta la base de 5 volúmenes de vapor de agua por 100 volúmenes de este gas seco de salida, y esta mezcla se introdujo entonces a 250°C en un metanador.

10.

Los productos del metanador salían a 395°C y el gas producido tenía una composición de:

	<u>% por volumen</u>
15. CO ₂	0.88
CO	0.02
H ₂	3.35
CH ₄	95.75.

20.

El gas de alimentación tenía un valor calorífico de 8.046 Kcal/m³ y un factor de velocidad de llama Weaver de 25,8. El producto final tenía un valor calorífico de 8.820 Kcal/m³ y un factor de velocidad de llama Weaver de 14,9. Por cada 100 volúmenes de gas de alimentación se produjeron 88,9 volúmenes de gas final.

25.

Los ejemplos se refieren a las características de velocidad de llama del gas del producto y la técnica normal para determinar la velocidad de llama por el método de Weaver se describe en la publicación "U.S. Bureau of Standards Journal 1.951.

403680



NOTA

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a unas Solicitudes de Patente, presentadas en Inglaterra, bajo los números y fechas siguientes: 19801/71 de 9 de Junio de 1971 y 19944/71 de 10 de Junio de 1.971;
5. acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN GAS COMBUSTIBLE DE ALTO VALOR CALORIFICO; caracterizándose por lo siguiente:
10. 1.- Procedimiento para la producción de un gas combustible de alto valor calorífico, a partir de un gas que contiene metano y que contiene también pequeñas cantidades de hidrocarburos parafínicos de hidrógeno, óxido de carbono
15. y componentes aromáticos; caracterizado porque comprende ajustar las proporciones de los hidrocarburos no metánicos, óxidos de carbono y componentes aromáticos, poniendo en contacto el gas con un catalizador de hidrogenación a temperatura y presión elevadas, de forma que el hidrógeno presente en el
20. gas reaccione con dichos componentes para producir una concentración de metano aumentada en el gas producto.
25. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho gas con contenido en metano es el producto de una reacción de hidrogenación primaria y comprende enfriar el gas para condensar y eliminar prácticamente todos
30. *MCE*

403680



5. los componentes aromáticos de dicho gas, poniendo el gas en contacto con dicho catalizador de hidrogenación a una presión del orden de 10 a 100 atmósferas y regular la temperatura de salida del gas de dicha zona de reacción catalítica a una temperatura del orden de 400° a 580°C.

10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se añade vapor de agua al gas antes de ponerlo en contacto con dicho catalizador de hidrogenador, añadiéndose el vapor de agua en la relación de 5 volúmenes a 25 volúmenes de vapor de agua por cada 100 volúmenes de gas seco.

15. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el hidrógeno residual presente en el gas excede del necesario para la reacción con los otros componentes residuales y se añade reactivo adicional al gas antes de ponerlo en contacto con dicho catalizador de hidrogenación.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el reactivo adicional comprende óxidos de carbono.

20. 6.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el reactivo adicional comprende una carga de alimentación de hidrocarburo.

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el reactivo adicional es un condensado aromático.

25. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para la producción de dicho gas combustible de alto valor calorífico a partir de una alimentación de hidrocarburo líquido, se hidrogena dicha carga de alimentación en una etapa de hidrogenación primaria no catalítica para producir un gas con contenido en metano conteniendo dicho gas

30. *MGE*

403680



5. pequeñas cantidades residuales de hidrógeno, hidrocarburos parafínicos, óxidos de carbono y componentes aromáticos; se trata dicho gas del producto para reducir el contenido en azufre del mismo; se enfría el gas para condensar y separar prácticamente todos los componentes aromáticos del gas; y se pone en contacto el gas a temperatura y presión elevadas con un catalizador de hidrogenación en una etapa de hidrogenación secundaria, de forma que el hidrógeno presente en el gas reaccione con dichos otros componentes restantes en pequeñas cantidades para aumentar la concentración del metano en dicho gas.
10. 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque en la etapa de enfriamiento del gas, se ajustan las proporciones de los hidrocarburos no metánicos y los componentes de óxido de carbono.
15. 10.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el gas, después de la hidrogenación secundaria, se hace pasar a una etapa final de metanación para aumentar adicionalmente la concentración de metano en el gas.
20. 11.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el contenido de vapor de agua del gas es de aproximadamente 5 volúmenes de vapor de agua por cada 100 volúmenes de gas seco antes de dicha etapa de metanación y porque el gas entra y sale de dicha etapa de metanación a
25. temperaturas del orden de 200°C a 300°C y 300°C a 420°C, respectivamente.
- 12.- Procedimiento para la producción de un gas combustible de alto valor calorífico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- mc*

FIG.1.

403680

403680

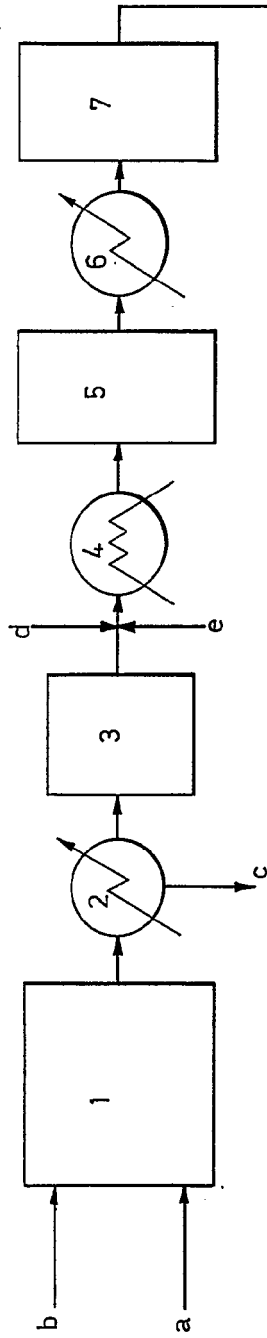
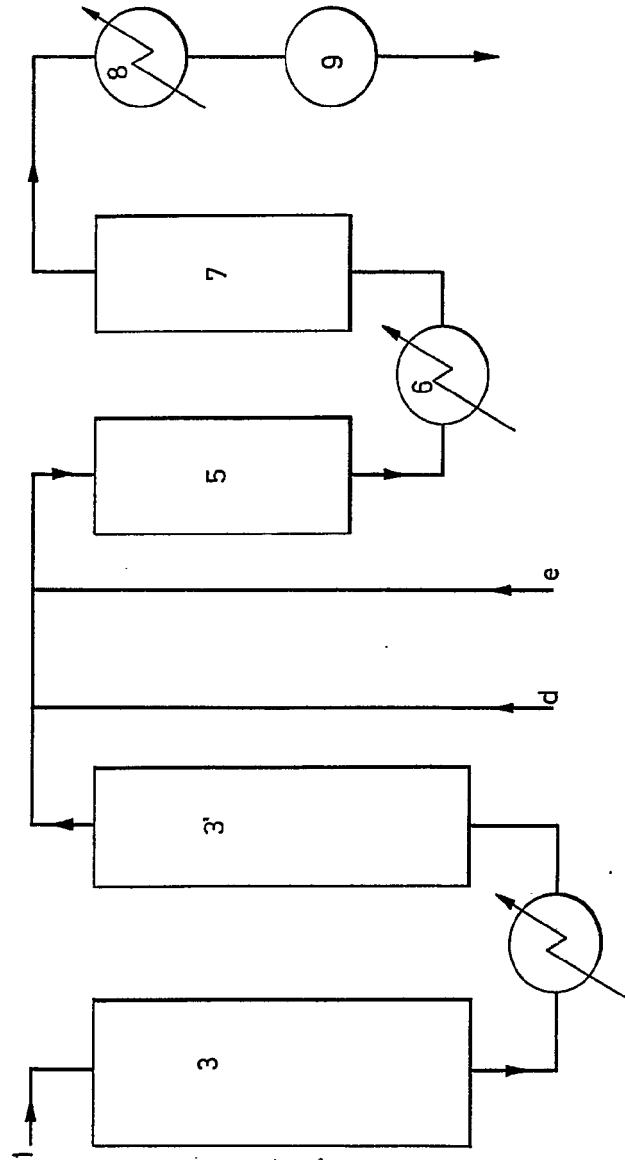


FIG.2.



ESCALA VARIABLE

Madrid - A OCT. 1974

J. GARCIA ACEBO Y RUBEN

Dr. Fernando J. Garcia Ferrández

403680

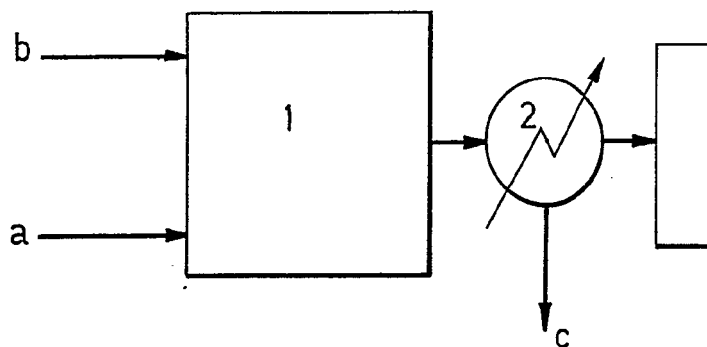


FIG. 2.

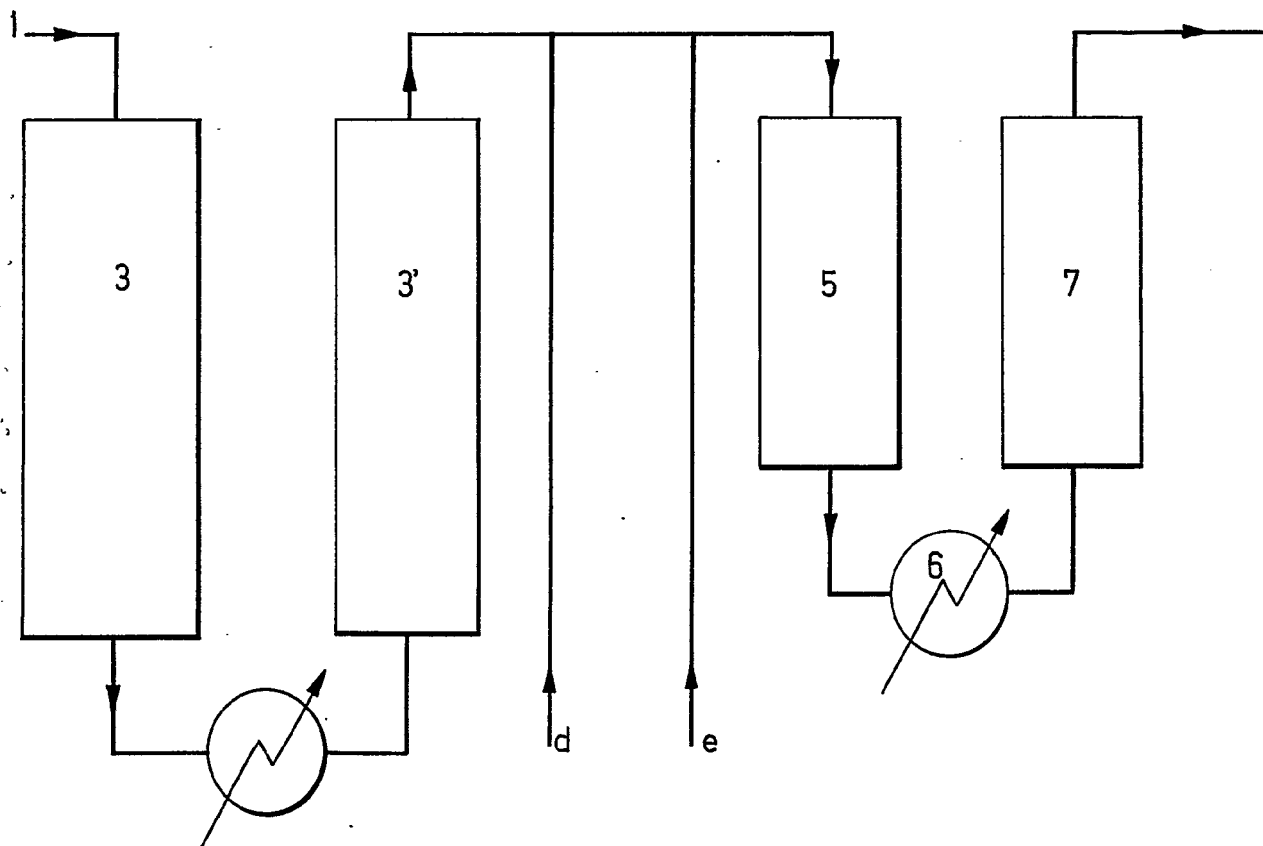
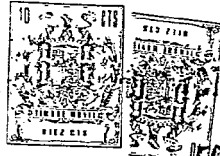
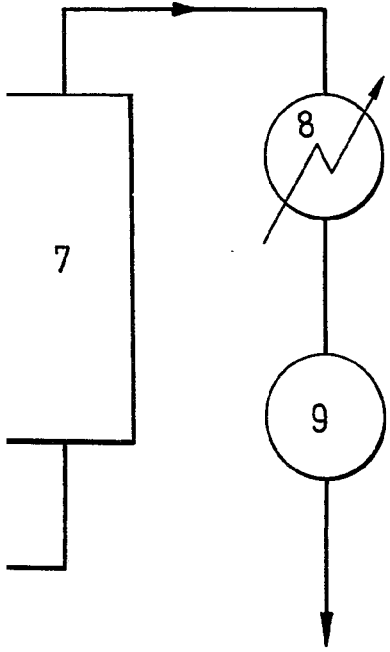
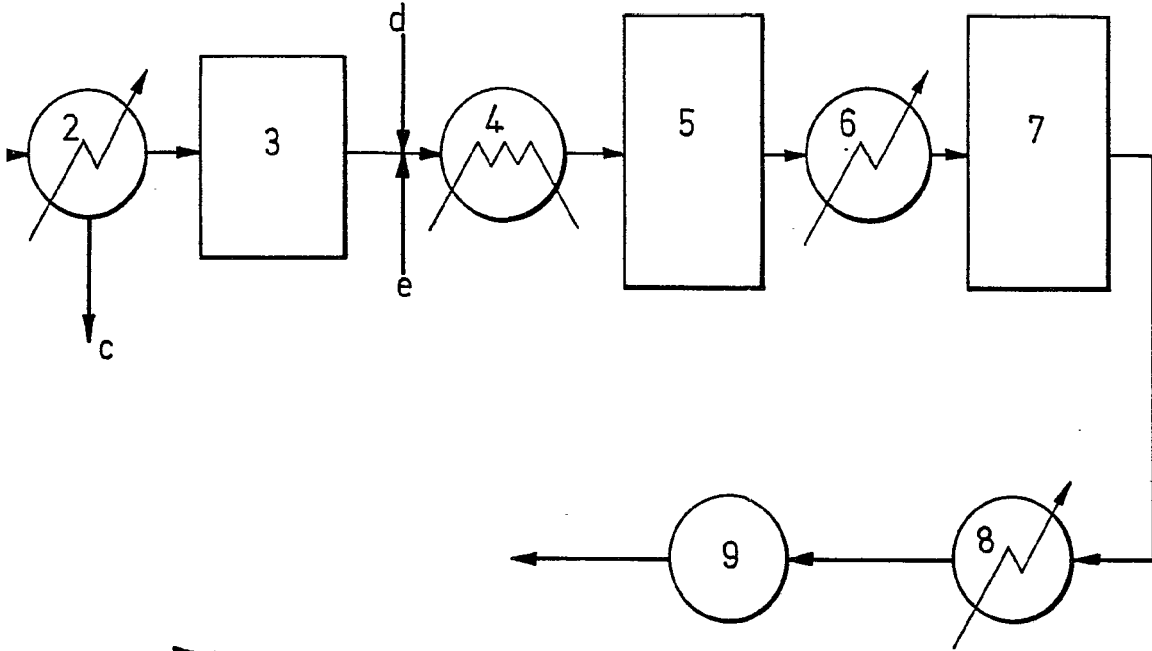


FIG.1.



HOJA UNICA.

403680



ESCALA
VARIABLE

Madrid - 4 OCT. 1974

J. GÓMEZ ACEBO Y MOJER
Ingenieros de Camión y Carretera