



175 JUL 1974

C07c 7/05, 9/04

P - 57.760

K 6676 SPA

C 10 J

Memoria descriptiva

428259

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B.V.

entidad holandesa

con domicilio en Carel van Bylandtlaan 30, La Haya,
Holanda.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN GAS
RICO EN METANO" (Clase Internacional C07c)

15 JUL 1974



La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un gas rico en metano partiendo de un gas licuado que contiene metano y de un gas obtenido por combustión parcial de un combustible carbonado.

5

Conforme a la presente invención se proporciona un procedimiento para la producción de un gas rico en metano, en el que se vaporiza un gas licuado que contiene metano y parte del vapor se mezcla con gas producido mediante metanación catalítica de los productos gaseosos obtenidos por combustión parcial de un combustible carbonado con un gas que contiene oxígeno libre, obteniéndose por lo menos una cierta proporción de éste último separando una corriente rica en oxígeno procedente de aire licuado producido por intercambio de calor con el gas licuado que contiene metano durante la vaporización, y añadiéndose la parte restante del vapor que contiene metano obtenido a partir del gas licuado que contiene metano, a los productos gaseosos de la combustión parcial antes de la metanación catalítica.

10

15

20

Los beneficios económicos de esta invención se consiguen en lugares donde existe demanda de gas rico en metano que, por lo menos en parte, está siendo satisfecha por importaciones de gas licuado que contiene metano, tal como, por ejemplo, gas natural licuado. En estas circunstancias es interesante desde el punto de vista económico,

25



producir el gas rico en metano requerido a partir de un procedimiento integrado, como se describe en esta Memoria, en el que una proporción significativa del gas rico en metano procede de metanación catalítica de productos gaseosos obtenidos por combustión parcial de un combustible carbonado. Ya que el combustible carbonado usado para la combustión parcial puede ser de modo adecuado, aceite hidrocarbonado residual poco costoso, es posible, por consiguiente, producir mediante este procedimiento un gas rico en metano relativamente barato.

Una de las ventajas económicas del procedimiento conforme a la presente invención, es que por lo menos una cierta proporción del gas que contiene oxígeno libre necesario para la combustión parcial, se obtiene separando una corriente rica en oxígeno procedente de aire licuado producido por intercambio de calor con el gas licuado que contiene metano durante su vaporización. De este modo se hace un uso eficaz del frío asociado al gas licuado que contiene metano. Otra ventaja es que parte del vapor que contiene metano obtenido del gas licuado que contiene metano, se añade a los productos gaseosos de la combustión parcial antes de la metanación catalítica. Esto tiene un gran significado práctico ya que asegura que la reacción de metanación catalítica exotérmica, no tendrá lugar a una velocidad demasiado rápida tal que la temperatura en el interior del dispositi



tivo de metanación llegue a ser demasiado elevada para la reacción de metanación requerida y tengan lugar reacciones secundarias indeseadas. El uso de parte del vapor rico en metano para este propósito, es particularmente interesante ya que no se necesita compresión adicional, o se necesita poca compresión adicional del vapor, ya a alta presión, para introducirlo en los gases a alta presión producidos mediante la combustión parcial. Por tanto, se hace un uso muy eficaz de la energía de presión del vapor rico en metano. Además, por estos medios no es necesario tener una corriente de recirculación al dispositivo de metanación con objeto de regular la temperatura de metanación. Por consiguiente se evita el elevado gasto de un compresor de recirculación.

En una realización preferida de la invención los productos gaseosos de la combustión parcial se enfrían inicialmente, se carburan mediante inyección de un combustible hidrocarbonado y después se enfrían adicionalmente antes de la adición a ellos de la parte restante del vapor que contiene metano. De este modo el contenido de metano de los gases de la combustión parcial aumenta significativamente, con el resultado de que cuando estos gases son metanados los gases producidos tienen un valor calorífico superior.

Es ventajoso, además, efectuar el enfriamiento

11.7.74



inicial de los productos gaseosos de la combustión parcial, mediante inyección de agua, y el enfriamiento adicional de los gases carburados mediante intercambio de calor en una caldera de recuperación que genera vapor a alta presión. La función de la inyección de agua es hacer descender la temperatura de los gases hasta un nivel en el que el combustible hidrocarbonado que se inyecta seguidamente, se craquea e hidrogena con facilidad. Los gases deben enfriarse preferiblemente a una temperatura comprendida entre 650°C y 1100°C antes de ser carburados y más preferiblemente, deben ser enfriados a una temperatura comprendida entre 700°C y 900°C. Una función adicional de la inyección de agua es aumentar la presión parcial del hidrógeno en los gases, suprimiendo con ello la formación de hollín y coque durante la carburación y proporcionando hidrógeno para la reacción de metanación subsiguiente, en la que monóxido de carbono e hidrógeno reaccionan formando metano. El enfriamiento de los gases carburados se lleva a cabo, como ya se ha mencionado, preferiblemente en una caldera de recuperación que genera vapor a alta presión, en cuyo caso se hace un uso eficaz del calor asociado a los gases carburados. Cualquier combustible hidrocarbonado adecuado puede ser inyectado a los gases de combustión enfriados aun cuando se prefieren nafta y/o queroseno.

Como se ha indicado con anterioridad, el efecto



de introducir parte del vapor que contiene metano obtenido del gas licuado que contiene metano en los productos gaseosos de la combustión parcial, es reducir la velocidad de reacción y, por consiguiente, la temperatura de reacción de la reacción de metanación subsiguiente. En otras palabras, la reacción se regula por medio del efecto diluyente del vapor. La temperatura a que tiene lugar la reacción de metanación depende en gran parte del tanto por ciento en volumen de monóxido de carbono en los gases que entran en el dispositivo de metanación. Si el contenido de monóxido de carbono es demasiado alto, la temperatura de la reacción se hace prohibitivamente elevada (es decir $> 500^{\circ}\text{C}$); por otra parte, si es demasiado baja (es decir $< 200^{\circ}\text{C}$) entonces el grado a que tiene lugar la metanación es inaceptablemente bajo. Por consiguiente, la cantidad de vapor que contiene metano que se mezcla con los productos gaseosos de la combustión parcial antes de la metanación catalítica es preferiblemente tal que el tanto por ciento en volumen de monóxido de carbono en los gases que se están metanando catalíticamente está comprendido entre 1 y 10%. Más preferiblemente, este tanto por ciento en volumen está comprendido entre 4 y 6%. Operando dentro de estos límites la temperatura de la reacción de metanación se mantiene dentro de los límites anteriormente indicados.

En una realización preferida de la invención la



metanación catalítica se lleva a cabo en por lo menos dos etapas, la primera de las cuales opera a una temperatura más elevada que la de la etapa o etapas siguientes. De este modo se hace el mejor uso de las características de equilibrio de la reacción entre el monóxido de carbono, hidrógeno y metano, siendo favorecida la formación de este último a temperaturas más bajas. En otra realización, la metanación catalítica se lleva a cabo en por lo menos dos etapas, inyectándose entre las etapas vapor que contiene metano obtenido del gas licuado que contiene metano. Esto permite que el efecto diluyente de la adición del vapor que contiene metano se distribuya entre las etapas de la reacción de metanación. El ajuste apropiado del tamaño de cada etapa y la cantidad y distribución del vapor añadido permite de este modo una operación muy flexible. En el procedimiento conforme a la invención puede ser usado cualquier catalizador de metanación adecuado.

Se prefiere suministrar la totalidad del gas que contiene oxígeno requerido para la combustión parcial del combustible carbonado, a partir del aire licuado producido por intercambio de calor con el gas licuado que contiene metano durante la vaporización, dado que en este caso no son necesarias instalaciones adicionales para producir oxígeno. El intercambio de calor entre el gas licuado que contiene metano y el aire, puede llevarse a cabo directamente con ayu

115 JU



5 da de un cambiador de calor, o, más preferiblemente, puede ser efectuado mediante cambio de calor indirecto en el que un gas inerte, tal como, por ejemplo, nitrógeno, se licúa en primer lugar y este gas licuado se usa entonces para licuar el aire. De este modo se elimina el peligro de contaminación del oxígeno y del combustible hidrocarbonado, que podría conducir a explosiones.

10 Según sea la naturaleza del combustible carbonado que se somete a combustión parcial y las condiciones de carburación, los gases que salen de la caldera de recuperación pueden contener partículas de hollín y de ceniza. En este caso dichas partículas son eliminadas adecuadamente mediante la inyección de agua, con lo que las partículas se arrastran con el agua, que después se retira del proceso. Además, los gases pueden contener una proporción demasiado alta de monóxido de carbono para la reacción de metanación que sigue, en cuyo caso se emplea muy adecuadamente antes de la metanación catalítica, una etapa de conversión catalítica de transformación del CO, seguida, de preferencia, de una etapa de separación de CO₂.

20 En el procedimiento conforme a la invención puede ser usado cualquier gas licuado que contenga metano, y es particularmente adecuado gas natural licuado. El combustible carbonado que se somete a combustión parcial puede ser gaseoso, líquido o sólido. Por consiguiente pueden so-

15 JUL. 1974



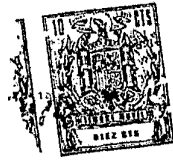
meterse adecuadamente a combustión fracciones de petróleo líquidas o gaseosas, o carbón. No obstante se prefiere un aceite hidrocarbonado residual.

5 Los gases obtenidos por la metanación catalítica de los productos gaseosos de la combustión parcial tienen un alto contenido de metano que está comprendido, preferiblemente, entre 90 y 100 por cien en volumen. Por consiguiente, cuando los gases se mezclan con la parte restante del vapor que contiene metano obtenido del gas licuado que
10 contiene metano, se produce un gas que posee un contenido de metano muy elevado y por consiguiente un alto valor calorífico.

La invención será aclarada ahora con referencia al dibujo que representa una realización preferida de la
15 invención, pero a cuya realización no está restringida, en modo alguno, la invención. El dibujo muestra una representación esquemática de un procedimiento conforme a la presente invención, en la que no se indican accesorios tales como válvulas, bombas, instrumentos de control y semejantes.

20 Con respecto al dibujo, el gas natural licuado en tra en un cambiador de calor 1 a través de la tubería 2 y entra aire en el cambiador de calor a través de la tubería 3. En el cambiador de calor el gas natural licuado se vapo riza y sale por la tubería 4, y el aire es licuado y sale
25 por la tubería 5. El aire licuado pasa a un fraccionador 6

13 JUL.



en el que el aire es fraccionado en una corriente rica en oxígeno y una corriente rica en nitrógeno, saliendo la primera de ellas del fraccionador por la tubería 6 y la última por la tubería 7. La corriente rica en oxígeno pasa por la tubería 6 a un reactor de gasificación 8 al que se hace pasar un combustible residual a través de la tubería 9. Los productos gaseosos de la combustión parcial salen del reactor de gasificación a través de la tubería 10 y son enfriados mediante inyección con agua procedente de la tubería 11. Los gases enfriados pasan entonces a un carburador 12 en el que se inyecta nafta a través de la tubería 13. Los gases hechos carburar salen del carburador por la tubería 14 y son enfriados en una caldera de recuperación 15. Se suministra agua a la caldera de recuperación a través de la tubería 16 y sale vapor a alta presión por la tubería 17. Los gases enfriados salen de la caldera de recuperación por la tubería 18 y entonces son mezclados con parte del gas natural que ha sido vaporizado en el cambiador de calor 1, que se introduce en los gases enfriados por la tubería 19. Los gases que contienen un tanto por ciento en volumen de monóxido de carbono reducido, pasan ahora a una etapa de metanación catalítica 20. Los gases metanados salen de la etapa de metanación por la tubería 21 y después se mezclan con la parte restante del gas natural vaporizado en el cambiador de calor, proporcionando una



corriente de gas rico en metano, 22.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el 16 de Julio de 1.973, bajo el N^o 33777/73, se acoge a los beneficios del artículo 51 del
5 vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1^a.— Un procedimiento para la obtención de un gas rico en metano en el que se vaporiza gas licuado que contiene metano y parte del vapor se mezcla con gas producido mediante metanación catalítica de productos gaseosos obtenidos por combustión parcial de un combustible carbonado con
20 un gas que contiene oxígeno libre, siendo obtenida por lo menos una cierta proporción de éste último, separando una corriente rica en oxígeno procedente de aire licuado producido por intercambio de calor con el gas licuado que contiene metano durante la vaporización, y añadiéndose la parte
25 restante del vapor que contiene metano obtenido a partir

11.7.74

15 JUL



del gas licuado que contiene metano, a los productos gaseosos de combustión parcial antes de la metanación catalítica.

5 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que los productos gaseosos de combustión parcial se enfrían inicialmente, se carburan mediante inyección de un combustible hidrocarbonado y después se enfrían adicionalmente antes de la adición a ellos de la parte restante del vapor que contiene metano.

10 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que el enfriamiento inicial de los productos gaseosos de combustión parcial se lleva a cabo mediante inyección de agua y el enfriamiento adicional se lleva a cabo en una caldera de recuperación en la que se genera vapor a alta presión.

15 4ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 2ª ó 3ª, en el que los productos gaseosos de combustión parcial se enfrían a una temperatura comprendida entre 700 y 900°C antes de ser carburados.

20 5ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2ª a 4ª, en el que los productos gaseosos de combustión parcial enfriados se carburan mediante inyección de nafta y/o queroseno.

25 6ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que la cantidad de vapor que

11.7.74

15 JUL 1974



5 contiene metano que se mezcla con los productos gaseosos de combustión parcial antes de la metanación catalítica, es tal que el tanto por ciento en volumen de monóxido de carbono en los gases que están siendo sometidos a la metanación catalítica, está comprendido entre 1 y 10%.

7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 6ª, en el que el citado tanto por ciento en volumen está comprendido entre 4 y 6%.

10 8ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, en el que la metanación catalítica se lleva a cabo en por lo menos dos etapas, la primera de las cuales opera a una temperatura superior a la de la(s) etapa(s) siguiente(s).

15 9ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, en el que la metanación catalítica se lleva a cabo en por lo menos dos etapas, inyectándose entre las etapas vapor que contiene metano obtenido a partir de un gas licuado que contiene metano.

20 10ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, en el que la totalidad del gas que contiene oxígeno requerido para la combustión parcial del combustible carbonado, se obtiene del aire licuado producido mediante intercambio de calor directo con el gas licuado que contiene metano, durante la vaporización.

25 11ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las

11.7.74

Rg



15 JUL. 1974

reivindicaciones 1ª a 10ª, en el que el aire se licúa mediante intercambio de calor indirecto con el gas licuado que contiene metano, empleándose una etapa de licuefacción intermedia con gas inerte.

5 12ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 11ª en el que los productos gaseosos de combustión parcial se someten a una conversión catalítica de transformación del CO seguida de separación de CO₂ antes de ser metanados catalíticamente.

10 13ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 12ª, en el que el gas licuado que contiene metano es gas natural licuado.

15 14ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 13ª, en el que el combustible carbonado es un aceite hidrocarbonado residual.

20 15ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 14ª, en el que los productos gaseosos de combustión parcial metanados catalíticamente poseen un contenido de metano comprendido entre 90 y 100% en volumen.

16ª.- Un procedimiento para la obtención de un gas rico en metano.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

11.7.74

15 JUL. 1974



Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

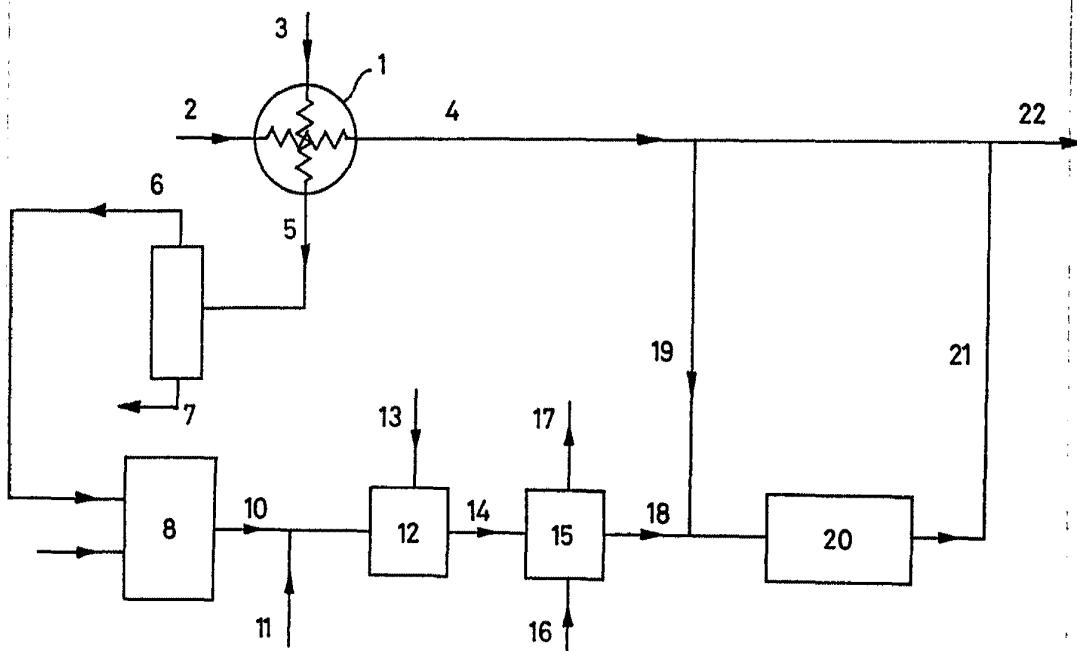
Madrid, 15 JUL. 1974

P.A.

SECRETARIO DEL GOBIERNO
D. [Signature]



15 JUL. 1977



Albertus de Ligt
Per Fedat