

3276

Clasificación	C10J

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION

RESIDENCIA: 135 East 42nd Street, NEW YORK 10017.

Estados Unidos.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION
DE UNA CORRIENTE GASEOSA RICA EN METANO

Prioridad: Patente estadounidense n.º 429.467 del 28-12-73

ANR.-

1 Esta invención se refiere a un procedimiento mejorado
para la producción de gas rico en metano. Más específicamen-
te, esta invención se refiere a la producción de combusti-
bles gaseosos de calefacción con un poder calorífico bruto
5 de 940 BTU/SCF (8366 Kcal/m³) como mínimo, a partir de mate-
riales hidrocarbonosos de bajo precio de coste. El gas produ-
cido puede ser quemado sin contaminar el ambiente.

 En Estados Unidos se ha planteado un dilema nacional
como resultado de la reducción de los abastecimientos de gas
10 natural y de la creciente demanda del mismo. El impacto de la
crisis del gas está siendo sentido en toda la nación en el
aumento de los precios, en las regulaciones gubernamentales
relativas al consumo de gas natural y en las prohibiciones
contra el uso de gas natural y en las prohibiciones contra el
15 uso de gas natural en la construcción futura de edificios co-
merciales, industriales y de apartamentos. Es imperativo que
se desarrollen otras fuentes de combustibles gaseosos de ca-
lefacción de bajo precio de coste.

 En la solicitud de patente estadounidense co-asignada
20 3.688.438, se prepara gas de síntesis que contiene hasta un
26 % en volumen de metano mediante la oxidación parcial de un
combustible hidrocarbonoso, utilizando unas relaciones ponde-
rales de vapor de agua a combustible relativamente altas y
ninguna etapa de metanación catalítica subsiguiente. En la
25 patente estadounidense co-asignada 3.709.669, el gas de sín-
tesis que abandona el generador de gas por oxidación parcial
es sometido a una etapa adicional que implica la reacción de
desplazamiento del gas de agua para ajustar la relación mo-
lar H₂/CO a preferiblemente 3, antes de la metanación catalí-
30 tica.

1 En comparación con la técnica anterior, mediante esta
invencción se controla el porcentaje en moles de CO_2 en el gas
de alimentación a la zona de metanación catalítica. Se obtie-
ne un producto gaseoso con un poder calorífico bruto (des-
5 pués de haber separado el H_2O y el CO_2) que es mayor que el
poder calorífico bruto obtenido cuando el gas de alimenta-
ción al metanador no contiene humedad ni CO_2 .

10 Un beneficio económico de esta invencción es la elimina-
ción de la molesta reacción de desplazamiento de gas de agua,
considerada esencial en los procedimientos de la técnica an-
terior para ajustar la relación H_2/CO de la corriente gaseosa
de alimentación al metanador.

15 Inesperadamente se ha encontrado que en la metanación
catalítica del gas de síntesis, es decir, mezclas de $\text{H}_2 + \text{CO}$,
cuando el porcentaje en moles de CO en la alimentación de gas
de síntesis al metanador es mayor de 10 moles % de CO y la
relación molar H_2/CO está comprendida aproximadamente entre
1,0 y 3,0, la cantidad de CH_4 producido aumenta considera-
blemente ajustando el porcentaje en moles de CO_2 en el gas de
20 alimentación al metanador a un valor comprendido entre 0,5 y
20 y la relación molar H_2/CO_2 a un valor comprendido entre
2 y 60 aproximadamente y de preferencia inferior a 3,9.

25 En una realización preferida de la invencción se ha de-
mostrado la criticidad. El poder calorífico bruto del pro-
ducto gaseoso (del que se han separado el H_2O y el CO_2) es
máximo cuando se ajusta el porcentaje en moles de CO_2 en la
alimentación de gas de síntesis al metanador a un valor crí-
tico comprendido entre 0,5 y 20 y preferiblemente entre 5 y
30 15,0, mientras se mantiene la relación molar H_2/CO de la ali-
mentación de gas de síntesis en un valor crítico comprendido

1 entre más de 1 y 3 y preferiblemente de 2,5.

Una realización de este invento incluye las etapas de oxidación parcial de una alimentación combustible hidrocarbónica para producir una corriente gaseosa del proceso que comprende mezclas de H_2 y CO (con una relación molar crítica H_2/CO comprendida entre más de 1,0 y 3,0), H_2O , CH_4 , CO_2 , pequeñas cantidades de carbono en partículas y una o más impurezas gaseosas del grupo H_2S , CO_2 , N_2 y Ar ; enfriar la corriente gaseosa del proceso y separar el carbono en partículas, el H_2O , el CO_2 y las impurezas gaseosas de la misma; ajustar los moles % de CO_2 en la corriente gaseosa del proceso a un valor comprendido aproximadamente entre 0,5 y 20 y la temperatura a un valor comprendido aproximadamente entre 390 y 1000°F (199 y 538°C) e introducir la corriente gaseosa del proceso en una zona de metanación catalítica donde el H_2 y el CO reaccionan entre sí para producir una corriente gaseosa efluente que comprende CH_4 y contiene impurezas gaseosas seleccionadas entre el grupo formado por H_2O , CO_2 y mezclas de los mismos; y separar dichas impurezas gaseosas para producir una corriente gaseosa de producto rico en metano que contiene alrededor de 92 a 98 moles % de metano o más (en seco).

El gas producido puede ser utilizado como gas combustible limpio con un poder calorífico bruto de unas 940 BTU/SCF (8366 Kcal/m³) o más; o es adecuado para uso en síntesis química. Además, puede ser quemado como combustible sin contaminar la atmósfera.

Esta invención se refiere a un procedimiento continuo para la producción de una corriente gaseosa rica en metano que contiene de 92 a 98 moles % de CH_4 o más (en seco).

1 En una etapa importante de este procedimiento, se hacen reaccionar entre sí el CO y el H₂ en la corriente gaseosa del proceso para producir metano en un metanador catalítico. Como puede suponerse que la reacción de metanación deseada es:

5 $2\text{CO} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$, se creería que el contenido en metano de la corriente gaseosa efluente del metanador aumentaría a medida que se redujera el contenido en CO₂ de la alimentación gaseosa al metanador. Esta conclusión se basa en cálculos termodinámicos utilizando la reacción antes citada en la que el CO₂ aparece a la derecha de la ecuación de equilibrio
10 junto con el CH₄.

Sin embargo, se ha encontrado inesperadamente que, sobre el intervalo normal de temperaturas y presiones de operación, cuando el porcentaje en moles de CO en la alimentación de gas de síntesis al metanador es mayor de 10 y la relación molar H₂/CO en el gas de alimentación al metanador está comprendida entre más de 1,0 y 3, adecuadamente alrededor de 2,2 a 2,8 y preferiblemente alrededor de 2,5 y 2,8, el poder calorífico bruto del gas efluente del metanador puede ser aumentado hasta un valor superior al obtenido cuando la alimentación al metanador está seca, es decir, contiene 0 moles %
15 de H₂O y no contiene CO₂, mediante el ajuste del porcentaje en moles de CO₂ en el gas de alimentación a un valor comprendido aproximadamente entre 0,5 y 20, adecuadamente alrededor de 1,0 y 15 y preferiblemente alrededor de 10 y 15 y mediante
20 el ajuste de la relación molar H₂/CO₂ dentro de un intervalo de 2 a 60 aproximadamente, adecuadamente 2 a 4 y preferiblemente menor de 3,9. El efecto beneficioso de la adición de CO₂ a una corriente de gas de alimentación del metanador exenta de
25 CO₂ y seca aumenta a medida que aumenta por encima de 1,13 la
30

1 relación H_2/CO de la corriente de gas de alimentación. Cuando la relación molar H_2/CO en el gas de alimentación al metanador es menor de 1,13, el poder calorífico bruto del gas
5 efluente del metanador realmente disminuye a medida que el porcentaje en moles de CO_2 en el gas de alimentación al metanador aumenta por encima de 0.

Además, se ha encontrado inesperadamente que el poder calorífico bruto de la corriente gaseosa efluente procedente del metanador, después de haber separado el H_2O y el CO_2 , puede ser aumentada al máximo hasta un valor comprendido aproximadamente entre 940 y 1000 BTU/SCF (8366 y 8900 Kcal/m³) manteniendo una relación molar crítica H_2/CO en el gas de alimentación al metanador comprendida entre más de 1,0 y 3,0, adecuadamente 2,2 y 2,8 y preferiblemente 2,5 a 2,8, mientras se
10 ajusta el porcentaje en moles de CO_2 a un valor crítico comprendido entre 0,5 y 20, preferiblemente 10 y 15.

En la primera etapa de una realización preferida del procedimiento, se produce gas de síntesis que comprende hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, vapor de agua, metano y contiene uno o más miembros del grupo formado por
20 nitrógeno, argón, sulfuro de carbonilo, sulfuro de hidrógeno y carbono en partículas arrastrado, mediante la reacción de un combustible hidrocarbonoso por oxidación parcial con oxígeno prácticamente puro y un moderador de la temperatura, en
25 la zona de reacción de un generador de gas de síntesis de flujo libre, exento de relleno o catalizador. La composición de la carga y las condiciones de la reacción pueden ser controladas para producir una corriente gaseosa efluente que contiene más de 10 moles % de CO y una relación molar H_2/CO comprendida entre más de 1,0 y 3,0 y de 0,1 a 13% en peso aproximada-
30

1 mente de carbono en partículas arrastrado (calculado sobre el peso de carbono en el combustible hidrocarbonoso).

5 Los combustibles hidrocarbonosos que son materiales de alimentación adecuados para este procedimiento incluyen, por definición, varios destilados y residuos del petróleo, nafta, gas-oil, combustible residual, asfalto, crudo reducido, crudo completo, alquitrán de hulla, aceite de hulla, aceite de pizarra y aceite de arenas alquitranosas. También están incluidas las suspensiones bombeables de combustibles hidrocarbonosos sólidos, v.g. hulla, carbono en partículas y coque de petróleo, en un portador combustible hidrocarbonado líquido tal como los citados anteriormente, o agua.

15 El moderador de temperatura está seleccionado entre el grupo formado por H_2O , CO_2 y mezclas de los mismos. El H_2O es el moderador de temperatura preferido y puede ser suministrado al generador en fase líquida o gaseosa. Puede ser introducido independientemente o en mezcla con el gas que contiene el oxígeno libre o con los materiales de alimentación hidrocarbonosos o con ambos. El agua moderará la temperatura de la zona de reacción y también reaccionará con el CO y el combustible hidrocarbonado en la zona de reacción del generador de gas. La relación ponderal preferida de H_2O a combustible hidrocarbonoso en la alimentación al generador en esta invención se encuentra dentro del estrecho intervalo de 0,5 a 5,0 y preferiblemente de 2,0 a 5,0.

30 El gas que contiene oxígeno libre se introduce en la zona de reacción del generador de gas de síntesis simultáneamente con el H_2O y el combustible hidrocarbonoso. Adecuadamente puede emplearse un mechero de corona, como el descrito en la patente estadounidense co-asignada nº 2.928.450, conce-

1 dida a du Bois Eastman y colaboradores o en la patente esta-
dounidense co-asignada nº 3.743.606, concedida a C.P. Marion
y colaboradores. El oxígeno prácticamente puro puede ser in-
5 troducido a una temperatura comprendida aproximadamente entre
la ambiente y 1000°F (538°C). El oxígeno prácticamente puro
contiene 95 moles % de O₂ o más y preferiblemente 99 moles %
de O₂ o más. Se prefiere el oxígeno prácticamente puro con
objeto de evitar pequeñas cantidades de nitrógeno y argon en
10 el gas efluente. La cantidad de oxígeno suministrada se con-
trola de manera que se evite la oxidación completa de la ali-
mentación hidrocarbonosa y se controle la temperatura en la
zona de reacción. La relación atómica de oxígeno en el oxí-
geno prácticamente puro a carbono en el combustible hidrocar-
bonoso está comprendida entre 0,8 y 1,0 aproximadamente.

15 La zona de reacción es preferiblemente un generador con-
vencional de gas de síntesis Texaco. El generador de gas de
síntesis está libre de cualquier obstrucción al paso libre de
los gases a su través. El generador de gas es una vasija a
20 presión de acero, vertical, de forma cilíndrica, cuyas pare-
des internas están forradas de refractario. En la parte supe-
rior de la vasija está situada una entrada rebordeada, axial-
mente alineada y en la parte inferior está situada una sali-
da rebordeada. Las diversas corrientes de alimentación pueden
25 ser introducidas en el generador de gas a la temperatura am-
biente, pero preferiblemente se introducen a una temperatu-
ra comprendida aproximadamente entre 100° y 1000°F (38 y
538°C). Preferiblemente puede utilizarse un mechero de coro-
na que está axialmente montado en la entrada rebordeada supe-
rior del generador para introducir y mezclar las corrientes
30 de alimentación.

1 En las patentes estadounidenses co-asignadas 2.818.326
y 3.000.711 de du Bois Eastman y colaboradores, se describen
generadores de gas adecuados. El tamaño de la cámara de reac-
ción se selecciona de manera que el tiempo de permanencia de
5 las sustancias reaccionantes y de los productos de reacción
resultantes dentro del reactor esté comprendido entre 0,5 y
20 segundos y preferiblemente entre 1 y 8 segundos.

10 En la zona de reacción del generador de gas de síntesis
no catalítico, de flujo libre, tiene lugar la reacción a una
temperatura autógena comprendida aproximadamente entre 1700
y 3100°F (927 y 1704°C) y preferiblemente entre unos 1800 y
2600°F (982 y 1427°C) y a una presión comprendida aproxima-
mente entre 1 y 250 atmósferas manométricas y preferiblemen-
te entre unas 20 y 200 atmósferas manométricas.

15 La corriente gaseosa efluente del generador de gas tie-
ne la siguiente composición del gas seco, en moles %: H₂,
26 a 59; CO, 10 a 49; CO₂, 5 a 40; CH₄, 5 a 25; H₂S, 0 a 2,0;
COS, 0 a 0,1; N₂, 0 a 0,3; Ar, 0 a 0,3 y de 0,1 a 13 % en pe-
so de carbono en partículas (calculado sobre el carbono en el
20 combustible hidrocarbonoso). La relación molar H₂/CO está
comprendida aproximadamente entre 1,0 y 3,0.

25 Por medios convencionales se enfría la corriente gaseosa
efluente del generador y se separan el carbono en partículas
y las impurezas gaseosas. Por ejemplo, la corriente gaseosa
efluente puede pasarse por una caldera de calor residual en
línea y enfriarse a una temperatura comprendida aproximadamen-
te entre 400 y 800°F (204 y 427°C) por intercambio indirecto
de calor con agua, produciendo así vapor de agua. Este último
puede ser utilizado en alguna otra parte del proceso, por
30 ejemplo en el generador de gas. Alternativamente, la corrien-

1 te gaseosa efluente del generador de gas puede ser enfriada
en agua en un tanque enfriador como el mostrado en la patente
estadounidense co-asignada nº 2.896.927. Por este medio, ven-
tajosamente el agua de enfriamiento separa una gran parte del
5 carbono en partículas y de otros sólidos arrastrados en la
corriente gaseosa efluente.

Además, el carbono en partículas y cualquier otro sólido
arrastrado pueden ser separados de la corriente gaseosa
efluente por técnicas de lavado muy conocidas en una zona de
10 lavado de gas-líquido. Por ejemplo, el carbono en partículas
puede ser separado lavando el gas del proceso con un fluido
lavador que comprende aceite, agua o ambos. La suspensión de
carbono en partículas y el fluido lavador pueden ser recicla-
dos al generador de gas como parte del material de alimenta-
15 ción.

Quando se emplea aceite como fluido lavador, preferible-
mente la temperatura del aceite lavador se mantiene por deba-
jo de su temperatura de craqueo y por encima del punto de ro-
cío del H_2O en la corriente gaseosa del proceso. En una reali-
20 zación de nuestro procedimiento, la corriente gaseosa del pro-
ceso se introduce en una columna de bandejas de líquido-gas,
como la descrita con más detalle en Chemical Engineers
Handbook de Perry, 4ª Edición, McGraw Hill 1963, págs. 18-3 a
5, en contracorriente con un fuel-oil hidrocarbonado líquido.
25 Por la parte inferior de la columna lavadora se retira una
suspensión de carbono en partículas y fuel-oil hidrocarbonado
líquido, a una temperatura de precalentamiento adecuada para
su introducción en la zona de reacción del generador de gas
de síntesis como parte del material de alimentación hidrocar-
30 bonoso.

1 Cuando sea necesario, puede realizarse un lavado adicional para suplementar el lavado del gas antes mencionado. Por ejemplo, la corriente gaseosa puede ser enfriada en un aceite hidrocarbonado o lavada con un combustible hidrocarbonado líquido mediante una boquilla lavadora o un lavador Venturi, como el descrito en Chemical Engineers Handbook de Perry, 4ª Edición, McGraw Hill 1963, págs. 18-54 a 56. La corriente gaseosa del proceso que sale de la parte superior de la torre lavadora esencialmente exenta de carbono en partículas y a una temperatura comprendida aproximadamente entre 400 y 650°F (204 y 343°C) se enfría después para condensar y separar cualquier hidrocarburo volatilizado y agua encontrados en ella. Para más información sobre el lavado adecuado de gases remitimos a la patente estadounidense co-asignada 3.639.261.

15 El CO₂, el H₂O, el H₂S y el COS pueden ser separados de la corriente gaseosa del proceso en una zona de separación de gases ácidos mediante un procedimiento convencional adecuado que implica la refrigeración y la absorción física o química con disolventes tales como alcohol metílico, n-metilpirrolidona, trietanolamina, carbonato de propileno o alternativamente con carbonato potásico caliente. El metano debe ser prácticamente insoluble en el disolvente seleccionado. La mayor parte del CO₂ absorbido en el disolvente puede ser liberado por simple evaporación instantánea, siendo separado el resto por arrastre. Esto puede realizarse con la máxima economía empleando nitrógeno impuro del que se dispone libre de gastos cuando se utiliza una unidad de separación de aire para obtener el oxígeno para la etapa de gasificación. La corriente de CO₂ tiene una pureza superior al 98 % y, por lo tanto, puede

1 ser utilizada posteriormente en el procedimiento para ajustar el porcentaje en moles de CO_2 sobre la corriente de gas de alimentación al metanador. Alternativamente, puede ser
5 utilizado para la síntesis orgánica o devuelto al generador de gas como moderador de la temperatura. Después el disolvente regenerado se recicla a la columna de absorción para ser reutilizado. Cuando sea necesario, puede realizarse una
10 limpieza final haciendo pasar el gas del proceso a través de óxido de hierro, óxido de cinc, o carbón activo para separar las trazas residuales de H_2S o de sulfuros orgánicos.

Análogamente, se regenera el disolvente que contiene H_2S y COS mediante una nueva evaporación instantánea y arrastre con nitrógeno. Después el H_2S y el COS pueden ser convertidos en azufre por un procedimiento adecuado. Por ejemplo,
15 puede utilizarse el procedimiento de Claus para producir azufre elemental a partir de H_2S , como se describe en la Encyclopedia of Chemical Technology de Kirk-Othmer, 2ª Edición, Volumen 19, John Wiley, 1969, pág. 352.

20 Mediante esta invención, la metanación de las corrientes típicas de gas de síntesis puede ser inesperadamente mejorada mediante el ajuste del gas de alimentación para que contenga cantidades críticas de CO_2 , es decir de 0,5 a 20 moles % si el objetivo es elevar al máximo el poder calorífico del gas producido después de haber separado el CO_2 y el H_2O . El
25 CO_2 también servirá para moderar el carácter exotérmico de la reacción de metanación. Además, se supone que, además de la metanación, tienen lugar reacciones tales como la de desplazamiento del gas de agua. Estas dos reacciones pueden ser
30 catalizadas por catalizadores similares que contienen grandes cantidades de níquel.

1 La corriente gaseosa del proceso, después de ajustar
el contenido de CO_2 , tiene la siguiente composición en mo-
les %: H_2 , 26 a 60; CO , 10 a 50; CH_4 , 5 a 26; CO_2 , 0,5 a 20;
5 H_2O , 0,0; $\text{N}_2 + \text{Ar}$, 0 a 0,6 y de 0 a menos de unas 500 partes
por millón de azufre total, es decir, $\text{H}_2\text{S} + \text{COS}$.

Los moles % de CO_2 en la corriente gaseosa del proce-
so pueden ser ajustados a un valor comprendido aproximadamen-
te entre 0,5 y 20 moles %, por cualquier procedimiento adecua-
do. Por ejemplo, esto puede hacerse separando prácticamente
10 la totalidad del CO_2 de la corriente gaseosa del proceso en
la zona de separación de gases ácidos, como se ha descrito
previamente. Una parte de la corriente prácticamente pura de
 CO_2 , v.g. 98 moles % de CO_2 o más, procedente de la zona de
separación de gases ácidos, se mezcla después con la corrien-
15 te gaseosa de alimentación al metanador para producir una mez-
cla de gas de alimentación que contiene la cantidad deseada
de CO_2 . Alternativamente, el contenido de CO_2 en la corrien-
te gaseosa del proceso puede ser ajustado a la cantidad ante-
riormente establecida separando sólo parte del CO_2 en exceso
20 en la corriente gaseosa del proceso y la totalidad de los
otros gases ácidos por medios convencionales, en la zona de
separación de gases ácidos. Puede ser utilizado el procedi-
miento Lurgi-Linde-Rectisol que emplea un disolvente metanó-
lico frío o un procedimiento convencional similar.

25 Por ejemplo, antes de entrar en una torre convencio-
nal de absorción por disolvente, la corriente gaseosa se ana-
liza continuamente mediante un cromatógrafo de gases. Después,
ajustando las temperaturas de la corriente gaseosa del proce-
so y de los disolventes, los tamaños de las torres de absor-
ción y la presión y los caudales de gas y disolvente, pue-
30

1 den separarse de la corriente gaseosa del proceso todo el H₂O,
las impurezas gaseosas y una parte del CO₂. De esta forma,
el contenido de CO₂ en la corriente gaseosa del proceso puede
5 ser reducido a un valor comprendido aproximadamente entre 0,5
y 20 moles %.

Después la corriente gaseosa del proceso se ajusta
por medios convencionales, por ejemplo en un calentador, a
una temperatura comprendida entre unos 390 y 1000°F (199 y
538°C) antes de su introducción en la zona de metanación ca-
10 talítica.

La producción catalítica de metano a partir de monóxido de carbono y dióxido de carbono es muy exotérmica. A no ser que el calor se elimine eficientemente del lecho de catalizador, las grandes cantidades de gas de alimentación pueden producir unas temperaturas excesivas del lecho de catalizador que pueden destruir la actividad del catalizador y reducir los rendimientos de metano. El control de la temperatura puede ser efectuado por cualquiera de las siguientes técnicas: distribución de la corriente de gas de alimentación a través de reactores de lecho fijo mediante puntos de entrada separados, incrustación de enfriadores tubulares en los lechos de catalizador y producción de vapor de agua que puede ser utilizado en otra parte del proceso, enfriamiento del gas efluente entre lechos con generación simultánea de vapor de agua o mediante el uso de un reactor tubular de flujo libre cuyas superficies internas están recubiertas de catalizador.

15
20
25

Otro método de controlar las temperaturas del lecho de catalizador mientras se aumenta la concentración de metano en el gas producido consiste en reciclar una parte de los gases producidos a través del lecho de catalizador a relaciones que

30

1 oscilan entre 0,5 y 50 volúmenes de gas reciclado por volumen
de gas de alimentación nuevo y preferiblemente a relaciones
de reciclo comprendidas entre 1 y 5.

5 Los elementos de transición del Grupo VIII, principal-
mente hierro, níquel y cobalto, parecen ser los más adecuados
para uso como catalizadores de metanación. Los preparados co-
merciales típicos contienen alrededor de 33 a 78 % en peso de
óxido de níquel y alrededor de 12 a 25 % de óxido de aluminio
10 y se utilizan en forma de pastillas cilíndricas de 3/8" x 3/8"
(9,5 x 9,5 mm) o 1/4" x 1/4" (6,3 x 6,3 mm). Un catalizador
típico de óxido de níquel es el Girdler G65 producido por
Chemetron Corp. Las composiciones catalíticas adecuadas com-
prenden lo siguiente: NiO-Al₂O₃ o NiO-MgO precipitado sobre
caolín y reducido con hidrógeno; y también, en partes en pe-
15 so: Ni, 100; ThO₂, 6; MgO, 12 y Kieselguhr (tierra de diato-
meas), 400, reducido con hidrógeno durante 2 horas a 752°F
(400°C) seguido de calefacción durante 100 horas a 932°F
(500°C). La duración del catalizador puede ser prolongada man-
teniendo el nivel de azufre en los gases reaccionantes por de-
20 bajo de unos 0,005 granos de azufre por 1000 pies³ standard
(11 x 10⁻⁶ g/m³). La temperatura de reacción en el metanador
está comprendida entre unos 390 y 1500°F (199 y 816°C) y ade-
cuadamente 400 y 700°F (204 y 371°C). La producción de metano
varía inversamente con la temperatura de reacción y directa-
25 mente con la presión. Por ejemplo, la temperatura de salida
para el catalizador NiO-Al₂O₃ antes citado puede ser alrede-
dor de 662°F (350°C). Las velocidades espaciales oscilan en-
tre 100 y 10.000 volúmenes normales de gas por volumen de ca-
talizador y por hora y la presión en el metanador es práctica-
30 mente igual a la del generador de gas menos cualquier caída

1 normal en el conducto.

El gas efluente del metanador catalítico comprende alrededor de 50 a 60 % en volumen de metano o más, junto con uno o más miembros del grupo formado por CO, H₂, H₂O, CO₂, N₂ y Ar. El agua en la corriente gaseosa efluente puede ser condensada y el CO₂ puede ser separado en la forma descrita anteriormente, dejando metano prácticamente puro (92-98 % en volumen o más). Si es necesario, puede utilizarse la refrigeración criogénica para separar el metano del nitrógeno y el argón que puede estar presente en una proporción del orden de 0,1 a 0,6 % en volumen, según la pureza del oxígeno alimentado al generador.

En otra realización del invento para uso con combustibles hidrocarbonosos sulfurados que contienen de 1,0 a 7,0 % en peso de azufre, tal como el fuel-oil hidrocarbonado líquido o la hulla alta en azufre o mezclas de los mismos, se utiliza como catalizador en la etapa de metanación un catalizador de metanación resistente al azufre, único, que comprende en % en peso: CoO, 3 a 4; MoO, 9,5 a 16 y el resto de alúmina y preferiblemente, en % en peso: CoO, 3,2; MoO, 15,7 y Al₂O₃. En esta segunda realización, la corriente gaseosa efluente del generador con una relación molar H₂/CO comprendida entre más de 1,0 y 3,0 se enfría a una temperatura comprendida aproximadamente entre 300 y 800°F (149 y 427°C), por intercambio directo o indirecto de calor, como se ha descrito previamente. Se separa prácticamente la totalidad del H₂O y del carbono en partículas y el contenido en CO₂ se ajusta a un valor comprendido aproximadamente entre 0,5 y 20 moles %. La corriente gaseosa del proceso se introduce en el metanador catalítico donde reaccionan entre sí el H₂ y

1 el CO a una temperatura comprendida aproximadamente entre
500 y 1500°F (260 y 816°C), por ejemplo 500 a 800°F (260 a
5 427°C) y a una presión comprendida entre 1 y 250 atmósferas
aproximadamente. La corriente gaseosa efluente de la zona de
metanación comprende mezclas de CH₄ y uno o más miembros del
grupo formado por H₂, CO, H₂O, CO₂, COS, H₂S, N₂ y Ar. Se
enfria esta corriente gaseosa efluente y se separan uno o
más miembros del citado grupo en una zona convencional de pu-
rificación de gases. Por ejemplo, pueden separarse el H₂O,
10 el CO₂, el H₂S y el COS. Se obtiene una corriente gaseosa de
producto rico en metano que comprende: CH₄, 92 a 98; CO, 0,1
a 2,0; H₂, 0,5 a 6,0 y N₂ + Ar, 0,1 a 0,8.

Mediante esta invención, puede producirse un gas combus-
tible limpio. Este procedimiento presenta las siguientes ven-
15 tajas significativas sobre otros esquemas de fabricación de
gas combustible:

1. Las necesidades de oxígeno pueden ser reducidas en
comparación con las de la patente estadounidense co-asignada
20 3.688.438, ya que el generador funcionará a una relación O/C
menor.

2. Reducción sustancial en el tamaño del generador y
de la caldera de calor residual ya que el gran volumen de va-
por de agua se habrá reducido en un 20 % aproximadamente.

25 3. El convertidor de desplazamiento (térmico o catalí-
tico) propuesto en algunos otros esquemas puede ser eliminado
ya que ya no es necesaria la relación H₂/CO de 3:1 como ali-
mentación al metanador.

30 4. Se obtiene un rendimiento máximo de productos de-
seables, es decir, H₂ + CO + CH₄, a la misma temperatura del
generador y para una misma producción de hollín.

1 5. Con los catalizadores resistentes al azufre, no es
necesario separar el H_2S y el COS , por lo menos no completa-
mente, antes del metanador. Así, si se requiere una etapa de
purificación del gas, puede ser realizada una vez solamente
5 después de la etapa de metanación.

EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos se presentan para una mejor com-
prensión del invento pero este último no debe considerarse
innecesariamente limitado a los mismos.

EJEMPLO 1

10 Operación nº 1 - Sobre una base horaria, se introducen
alrededor de 152 libras (70 kg) de un material de alimenta-
ción de residuo de vacío de California, a una temperatura de
205°F (96°C) en un generador de gas de síntesis no catalí-
15 tico, de flujo libre, a través de un mechero de corona. El
material de alimentación oleoso tiene una densidad API de
9,9, una viscosidad de 401 segundos Saybolt Furol a 122°F
(50,0°C) y un calor de combustión de 18.145 Unidades Térmicas
Británicas por libra (10,080 Kcal/kg). El material de
20 alimentación oleoso tiene el siguiente análisis final, en
% en peso: C, 86,0; H, 10,7; O, 0,0; N, 0,6; S, 2,3 y cenizas,
0,3.

Simultáneamente se cargan en el generador de gas 628
libras (285 kg) de vapor de agua a una temperatura de 720°F
25 (382°C) y 1798 SCFH (Pies Cúbicos Standard por Hora) (50,9
 m^3/h) de oxígeno prácticamente puro (95 moles % de O_2 o más)
a una temperatura de 78°F (25,5°C). La relación ponderal
 H_2O /combustible es 3,9 y la relación atómica de O_2 en el
oxígeno prácticamente puro a carbono en el combustible es
30 0,81.

1 Tiene lugar la reacción entre las corrientes de ali-
mentación en la zona de reacción, a una presión de unas
74 atmósferas y a una temperatura autógena de 1910°F
(1043°C). El tiempo de permanencia medio en la zona de reac-
5 ción de 2,2 pies³ (0,062 m³) es alrededor de 7 segundos. Me-
diante la reacción de oxidación parcial, la corriente de ali-
mentación hidrocarbonosa se convierte en 5827 SCFH (164,9
m³/h) de una corriente gaseosa efluente con la siguiente com-
posición del gas seco, en moles %: CO, 12,3; H₂, 34,6; CO₂,
10 32,0; CH₄, 20,5; N₂, 0,2; H₂S, 0,3; COS, 0,0 y Ar, 0,1. Ade-
más, la corriente gaseosa efluente del generador de gas
arrastra 14,3 libras (6,4 kg) por hora de carbono en partí-
culas.

15 La corriente gaseosa del proceso que abandona el ge-
nerador de gas se enfría a una temperatura de 500°F (260°C)
por intercambio indirecto de calor con agua, en una caldera
de calor residual. Simultáneamente, se produce en la caldera
de calor residual vapor de agua para ser reciclado al genera-
dor de gas. En la forma antes descrita, se lava el carbono
20 en partículas de la corriente gaseosa del proceso y se sepa-
ran el agua y prácticamente la totalidad de los gases ácidos,
v.g. CO₂, H₂S y COS en una zona de separación de gases áci-
dos. De la zona de separación de gases ácidos se saca una
corriente que contiene 98 moles % de CO₂. La corriente de
25 H₂S y COS se pasa a una unidad de Claus para producir azu-
fre. Se obtiene una corriente de gas de síntesis seco que
comprende esencialmente H₂ y CO con una relación molar de
2,8 aproximadamente.

30 La corriente citada de gas de síntesis seco, a una tem-
peratura de 180°F (82°C) y una presión de 1075 psia (75,2

1 kg/cm² absolutos) se mezcla con 695 SCF (19,7 m³) de CO₂ prá
ticamente puro procedente de la zona de separación de gases
ácidos. La corriente gaseosa del proceso seca contiene enton-
ces, en moles %: H₂, 43,44; CO, 15,46; CH₄, 25,77; CO₂, 15,00;
5 H₂S + COS, menos de 500 partes por millón (ppm); N₂, 0,25 y
Ar, 0,08.

A una velocidad espacial de 100 volúmenes normales de
gas por volumen de catalizador y por hora y a 400°F (204°C),
se introduce la corriente de gas de síntesis antes citada en
10 una zona de metanación catalítica. El catalizador de metana-
ción comprende, en partes en peso: Ni, 100, ThO, 12 y Kiesel-
guhr 400. El H₂ y el CO se hacen reaccionar entre sí en la
zona de metanación a una presión de unas 70 atmósferas mano-
métricas. La corriente gaseosa rica en metano que abandona el
15 metanador a una temperatura de 800°F (427°C) tiene la siguien-
te composición, en moles %: CH₄, 56,5; H₂O, 19,0; CO₂, 22,3;
H₂, 1,5; CO, 0,2 y N₂ + Ar, 0,5.

Por los métodos antes descritos, se separan de la co-
rriente gaseosa del proceso el H₂O y el CO₂ para producir
20 1935 SCFH (54,7 m³/h) de gas rico en metano, con un poder ca-
lorífico bruto de 983 BTU/SCF (8749 Kcal/m³) y la siguiente
composición en moles %: CH₄, 96,42; H₂, 2,48; CO, 0,31 y
N₂ + Ar, 0,79.

EJEMPLO 2

25 Este ejemplo muestra la relación crítica no evidente
entre el porcentaje en moles de CO₂ en el gas de alimentación
al metanador y el poder calorífico bruto del gas efluente del
metanador después de separar el CO₂ y el H₂O.

30 Se repite el procedimiento descrito en el Ejemplo 1,
La relación molar de H₂/CO en la corriente de gas de alimenta-

1 ción al metanador se mantiene en 2,8. Se realiza una serie de
operaciones con un porcentaje en moles de CO_2 en el gas de
alimentación al metanador comprendido entre 0 y 50. El poder
5 calorífico bruto de la corriente gaseosa efluente de la zona
de metanación, después de separar el H_2O y el CO_2 , para es-
tas operaciones varía entre unas 950 BTU/SCF (8455 Kcal/m³)
para 0 moles % de CO_2 en el gas de alimentación al metanador
y un valor máximo de 983 BTU/SCF (8749 Kcal/m³) para 15 mo-
les % de CO_2 en el gas de alimentación al metanador a 700°K
10 y 70 atmósferas manométricas.

Evidentemente, pueden introducirse muchas modificacio-
nes y variaciones en la invención aquí descrita sin apartarse
de su espíritu y alcance y solamente serán impuestas las limi-
taciones indicadas en las reivindicaciones del apéndice.

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

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de una co-
rriente gaseosa rica en metano que comprende:

20 (1) oxidación parcial de un combustible hidrocarbonoso
con oxígeno prácticamente puro, en presencia de un moderador
de la temperatura, en la zona de reacción de un generador de
gas de síntesis no catalítico, sin relleno, de flujo libre,
a una temperatura autógena comprendida aproximadamente entre
25 1700 y 3100°F (927 y 1704°C) y a una presión comprendida en-
tre 1 y 250 atmósferas manométricas aproximadamente, una re-
lación ponderal de H_2O /combustible hidrocarbonoso de 0,5 a
5,0 y una relación atómica de oxígeno en el oxígeno práctica-
mente puro a carbono en el combustible hidrocarbonoso de 0,8
30 a 1,0 aproximadamente, para formar una corriente de gas efluen-

1 te que comprende una mezcla de H_2 y CO con una relación molar H_2/CO de 1,0 a 3,0, H_2O , CH_4 , CO_2 , carbono en partículas e impurezas gaseosas seleccionadas entre COS , H_2S , Ar , N_2 y mezclas de las mismas;

5 (2) enfriar la corriente gaseosa del proceso de (1) y separar de la misma el carbono en partículas, el H_2O , por lo menos una parte del CO_2 citado y las mencionadas impurezas gaseosas;

10 (3) ajustar el porcentaje en moles de CO_2 en la corriente gaseosa del proceso limpia procedente de (2) a un valor comprendido entre 0,5 y 20 y la temperatura de la corriente gaseosa del proceso entre unos 390 y 1000°F (199 y 538°C);

15 (4) introducir la corriente gaseosa del proceso de (3) en una zona de metanación catalítica donde el H_2 y el CO reaccionan entre sí mientras están en contacto con un catalizador de metanación, a una presión comprendida entre 1 y 250 atmósferas aproximadamente, para producir una corriente gaseosa efluente que comprende CH_4 y contiene uno o más miembros del grupo formado por CO , H_2 , H_2O y CO_2 y

20 (5) enfriar y separar uno o más de los citados miembros de la corriente gaseosa efluente de (4), produciendo con ello una corriente gaseosa rica en metano.

25 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la etapa (2) comprende la separación de la totalidad del CO_2 de la corriente gaseosa del proceso como corriente de CO_2 prácticamente puro y una parte de dicho CO_2 se combina con la corriente gaseosa del proceso en la etapa (3) para ajustar el porcentaje en moles de CO_2 .

30 3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la etapa (2) comprende la separación de una parte del CO_2

1 en la corriente gaseosa del proceso por absorción en un disolvente.

5 4. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde el porcentaje en moles de CO_2 en la corriente gaseosa del proceso se ajusta a un valor comprendido entre 1,0 y 15,0, con lo que la corriente gaseosa rica en metano de la etapa (4) tiene un poder calorífico bruto comprendido entre 940 y 1000 BTU/SCF (8366 y 8900 Kcal/m³).

10 5. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde la presión en dicho generador de gas de síntesis está comprendida aproximadamente entre 20 y 200 atmósferas.

15 6. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde la presión en las etapas (2) a (5) es prácticamente igual a la del generador de gas en la etapa (1) menos la caída normal en los conductos.

20 7. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 6, donde por lo menos una parte de la alimentación combustible hidrocarbonosa en la etapa (1) está constituida por una suspensión bombeable del carbono en partículas separado en la etapa (2), hulla o coque de petróleo en mezcla con un combustible hidrocarbonado líquido o con agua.

25 8. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 6, donde la alimentación combustible hidrocarbonosa de la etapa (1) es un destilado de petróleo, nafta, asfalto, gas-oil, combustible residual, crudo reducido, crudo completo, alquitrán de hulla, aceite de hulla, aceite de pizarra, aceite de arenasalquitranosas o una mezcla de ellos.

30

1 9. Un procedimiento según cualquiera de las preceden-
tes reivindicaciones, donde el catalizador de metanación en
la etapa (4) comprende óxido de níquel y óxido de aluminio
y la velocidad espacial está comprendida aproximadamente en-
5 tre 100 y 10.000 volúmenes normales de gas por volumen de
catalizador y por hora.

10 10. Un procedimiento según cualquiera de las prece-
dentes reivindicaciones, donde el moderador de la temperatu-
ra citado en la etapa (1) es H_2O , CO_2 o una mezcla de ambos.

15 11. Un procedimiento según cualquiera de las prece-
dentes reivindicaciones, donde la corriente gaseosa del pro-
ceso es precalentada antes de ser introducida en la zona de
metanación en la etapa (4) por intercambio indirecto de ca-
lor sin contacto con una parte por lo menos de la corriente
gaseosa efluente producida posteriormente en el proceso en
dicha zona de metanación.

20 12. Un procedimiento según cualquiera de las prece-
dentes reivindicaciones, donde la corriente gaseosa del pro-
ceso introducida en la zona de metanación en la etapa (4)
contiene más de 10 moles % de CO y tiene una relación molar
 H_2/CO_2 comprendida aproximadamente entre 2 y 60.

25 13. Un procedimiento según la reivindicación 1, que
consiste en:

(1) producir una corriente de gas de síntesis con una
relación molar H_2/CO comprendida entre más de 1,0 y 3,0;

(2) ajustar el porcentaje en moles de CO_2 en la co-
rriente de gas de síntesis a un valor comprendido aproxima-
damente entre 0,50 y 20 y una relación molar de H_2/CO_2 com-
prendida aproximadamente entre 2 y 60, ya sea por separación
30 del exceso de CO_2 o por adición de CO_2 suplementario, según

1 sea necesario;

(3) precalentar la corriente gaseosa del proceso de (2) a una temperatura comprendida aproximadamente entre 390 y 1000°F (199 y 538°C) por intercambio indirecto de calor sin contacto con una parte por lo menos de la corriente gaseosa efluente de la zona de metanación situada más abajo en el proceso y

(4) introducir la corriente gaseosa del proceso precalentada, procedente de (3), en la zona de metanación catalítica.

10 14. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 12, donde el combustible hidrocarbonoso contiene azufre y el catalizador de metanación es un catalizador resistente al azufre.

15 15. Un procedimiento según la Reivindicación 14, donde el catalizador de metanación resistente al azufre comprende de 3 a 4 % en peso de CoO, 9,5 a 16 % de MoO y el resto es alúmina.

20 16. 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 UNA CORRIENTE GASEOSA RICA EN METANO.

25 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veinticinco páginas mecanografiadas.

Madrid, 23 de diciembre 1.974

BERNARDO UNGRIA

P.P. 

30