

455210

Int. Cl.: C07C 9/04

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION

RESIDENCIA: 135 East 42nd Street, NEW YORK, New York
10017 Estados Unidos.

ENUNCIADO: UN METODO DE PRODUCCION DE UNA CORRIEN
TE GASEOSA RICA EN METANO.

Prioridad: Patente estadounidense n.º 429.469 del 28-12-73
l.a.

1 Esta invención se refiere a un procedimiento mejora-
do para la producción de gas rico en metano. Más específica-
mente, esta invención se refiere a producción de combusti-
bles gaseosos de calefacción con un gran poder calorífico de
5 por lo menos unos 800 BTU/SCF (7120 Kcal/m³) y preferiblemen-
te 950 BTU/SCF (8455 Kcal/m³) o más, a partir de materiales
hidrocarbonosos de bajo precio de coste. El gas producido
puede ser quemado sin contaminar el ambiente.

10 Se ha planteado un dilema nacional en Estados Uni-
dos como resultado de la disminución de los abastecimientos
de gas natural y de la creciente demanda del mismo. El im-
pacto de la crisis del gas está siendo sentido en toda la
nación en el aumento de precios, en las regulaciones guber-
namentales con respecto al consumo de gas natural y en las
15 prohibiciones contra el uso de gas natural en la construc-
ción futura de edificios comerciales, industriales y de apar-
tamentos. Es imperativo que se desarrollen otras fuentes de
combustibles gaseosos de calefacción de bajo precio de cos-
te.

20 En la patente estadounidense 3.688.438, se prepara
gas de síntesis que contiene hasta el 26 % en volumen de me-
tano, por oxidación parcial de un combustible hidrocarbonoso
utilizando unas relaciones ponderales de vapor de agua a com-
bustible relativamente altas y ninguna etapa de metanación
25 catalítica subsiguiente. En la patente estadounidense
3.709.669, el gas de síntesis 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 molar H₂/CO a preferiblemente 3,
30 antes de la metanación catalítica.

1 En comparación con la técnica anterior, mediante esta invención la relación molar H_2/CO en el gas de alimentación a la zona de metanación catalítica es controlada junto con el porcentaje en moles de H_2O . Debido a esto, el poder calorífico bruto de gas producido (después de haber separado el H_2O y el CO_2) es mayor que el poder calorífico bruto obtenido cuando el gas de alimentación al metanador no contiene humedad. Además, se demuestra la criticidad.

5
10 Un beneficio económico de esta invención es la eliminación de la molesta reacción de desplazamiento del gas de agua, considerada esencial por los procedimientos de la técnica anterior 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 $H_2 + CO$, cuando la relación molar H_2/CO de la alimentación de gas de síntesis al metanador se encuentra dentro del estrecho intervalo de 0,5 a 1,15 aproximadamente, la cantidad de CH_4 producida aumenta considerablemente ajustando los moles % de H_2O en el gas de alimentación a un valor comprendido entre 0,1 y 15.

20
25 En una realización preferida de la invención se demuestra la criticidad de este factor. El poder calorífico bruto del gas producido (del que se ha separado el H_2O y el CO_2) es máximo ajustando los moles % de H_2O en la alimentación de gas de síntesis al metanador a un valor crítico comprendido entre 1,0 y 3,0 y preferiblemente a 2,0, mientras se mantiene la relación molar H_2/CO de la alimentación de gas de síntesis en un valor crítico comprendido aproximadamente entre 1 y 1,15 y preferiblemente en 1,13.

30

1 Una realización de este invento incluye las etapas
de oxidación parcial de una alimentación combustible hidro-
carbonosa para producir una corriente gaseosa del proceso
que comprende H_2 y CO , con una relación molar crítica H_2/CO
5 comprendida aproximadamente entre 0,5 y 1,15, H_2O , CH_4 y
cantidades menores de carbono en partículas e impurezas ga-
seosas; enfriar la corriente gaseosa del proceso y separar
el carbono en partículas, el CO_2 y las impurezas gaseosas
de la misma; ajustar los moles % de H_2O en la corriente ga-
10 seosa del proceso a un valor comprendido aproximadamente en-
tre 0,1 y 15 y la temperatura a un valor comprendido aproxi-
madamente entre 390 y $600^{\circ}F$ (199 y $316^{\circ}C$) e introducir la
corriente gaseosa del proceso en una zona de metanación ca-
talítica donde el H_2 y el CO reaccionan entre sí para pro-
15 ducir una corriente gaseosa efluente que comprende CH_4 y con-
tiene impurezas gaseosas seleccionadas entre el grupo forma-
do por H_2O , CO_2 y mezclas de los mismos; y separar dichas
impurezas gaseosas para obtener como producto una corriente
gaseosa rica en metano que contiene alrededor de 70 a 98 mo-
20 les % de metano o más (en seco).

El gas producido puede ser utilizado como gas com-
bustible limpio con un poder calorífico bruto de unas 800
BTU/SCF (7120 Kcal/ m^3) y en la realización preferida de unas
950 BTU/SCF (8455 Kcal/ m^3) o más; o es adecuado para uso
25 en la síntesis química. Además, puede ser quemado como com-
bustible sin contaminar la atmósfera.

Esta invención se refiere a un procedimiento conti-
nuo para la producción de una corriente gaseosa rica en me-
tano que contiene de 70 a 98 moles % de CH_4 o más (en seco).
30

1 En una etapa importante del procedimiento de este in-
vento, el CO y el H₂ que se encuentran en la corriente gaseo-
sa del proceso se hacen reaccionar entre sí para producir me-
tano, en un metanador catalítico. Como la reacción de metana-
5 ción deseada puede suponerse que es $\text{CO} + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$,
podría creerse que el contenido en metano de la corriente
gaseosa efluente del metanador aumentaría a medida que dismi-
nuyera el contenido en agua de la alimentación gaseosa al me-
tanador. Esta conclusión se basa en cálculos termodinámicos
10 utilizando la reacción antes citada en la que el H₂O aparece
a la derecha de la ecuación de equilibrio junto con el CH₄.

Sin embargo, se ha encontrado inesperadamente que
dentro del intervalo de operación normal de temperaturas y
presiones, cuando la relación molar H₂/CO en el gas de ali-
15 mentación al metanador está comprendida aproximadamente entre
0,5 y 1,15, adecuadamente entre 0,8 y 1,13 y preferiblemente
entre 1,00 y 1,13, 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
20 decir, contiene 0 moles % de H₂O y está exenta de CO₂, me-
diante el ajuste de los moles % de H₂O en el gas de alimen-
tación a un valor comprendido aproximadamente entre 0,1 y 15,
adecuadamente entre 0,5 y 10, tal como 1,0 a 3,0. El efecto
beneficioso de la adición de H₂O a una corriente gaseosa de
25 alimentación del metanador seca, exenta de CO₂, aumenta a
medida que disminuye la relación H₂/CO de la corriente gaseo-
sa de alimentación por debajo de 1,15. Además, cuando se uti-
lizan corrientes deficientes en H₂ con una relación molar
H₂/CO baja, v.g. inferior a 0,9, el poder calorífico del pro-
30 ducto gaseoso puede ser aumentado hasta unas 800 RTU/SCF

1 (7120 Kcal/m³) o más. Cuando la relación molar H₂/CO en el
gas de alimentación al metanador pasa de 1,15, el poder ca-
lorífico bruto del gas efluente del metanador disminuye real-
mente a medida que aumenta por encima de 0 el porcentaje en
5 moles de H₂O en el gas de alimentación al metanador.

Además, en una realización preferida, se ha encon-
trado inesperadamente que el poder calorífico bruto de la
corriente gaseosa efluente del metanador, después de haber
separado el H₂O y el CO₂, podía alcanzar un valor máximo com-
prendido aproximadamente entre 950 y 998 BTU/SCF (8455 a
10 8883 Kcal/m³) o más, mediante el mantenimiento de una rela-
ción molar crítica H₂/CO en el gas de alimentación al metana-
dor comprendida aproximadamente entre 1 y 1,15, adecuadamen-
te entre 1 y 1,13 y preferiblemente 1,13, mientras se ajusta
15 los moles % de H₂O a un valor crítico comprendido entre 1,0
y 3,0 y preferiblemente 2,0.

Una teoría para los inesperados resultados anterio-
res es que cantidades críticas de H₂O reaccionan con el CO
en la corriente gaseosa del proceso para producir CO₂ y más
20 H₂. Así, en el metanador catalítico, se produce la reacción
de desplazamiento del gas de agua simultáneamente con la
reacción de metanación. Este H₂O adicional queda después dis-
ponible para reaccionar con el CO y formar más CH₄. El CO₂
adicional se separa en un sistema subsiguiente de separación
25 de gases ácidos y, por ello, no diluye el poder calorífico
del gas combustible resultante.

En la primera etapa de una realización preferida del
procedimiento, se produce gas de síntesis que contiene hi-
drógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, vapor de
30 agua, metano y pequeñas cantidades de nitrógeno, argon, sul-

1 furo de carbonilo, sulfuro de hidrógeno y carbono en partí-
culas arrastrado, por reacción de un combustible hidrocarbo-
noso por oxidación parcial con un gas que contiene oxígeno
libre y un moderador de la temperatura, en la zona de reac-
5 ción de un generador de gas de síntesis de flujo libre, exen-
to 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 una re-
lación molar H_2/CO comprendida aproximadamente entre 0,5 y
10 1,15 y alrededor de 0,1 a 10 % en peso de carbono en partí-
culas arrastrado (calculado sobre el peso de carbono en el
combustible hidrocarbonoso).

Los combustibles hidrocarbonosos que constituyen
materiales de alimentación adecuados para el procedimiento
15 son, por definición, diversos destilados y residuos del pe-
tróleo, nafta, gas-oil, combustible residual, asfalto, crudo
reducido, crudo completo, alquitrán de hulla, aceite de hu-
lla, aceite de pizarra y aceite de arenas alquitranosas. Tam-
bién están incluídas las suspensiones bombeables de combus-
20 tibles hidrocarbonosos sólidos, v.g. hulla, carbono en par-
tículas y coque de petróleo en un portador combustible hidro-
carbonado líquido como los citados anteriormente, o agua.

El moderador de temperatura está seleccionado entre
el grupo formado por H_2O , CO_2 y mezclas de los mismos. El
25 H_2O es el moderador de la 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 oxígeno libre o con los materiales de alimenta-
ción hidrocarbonosos o ambos. El agua moderará la temperatu-
30 ra de la zona de reacción y también puede reaccionar con el

1 CO y el combustible hidrocarbonoso en la zona de reacción del
generador de gas.

5 La relación ponderal preferida de H₂O a combusti-
ble hidrocarbonoso en la alimentación al generador en esta
invención se encuentra dentro del estrecho intervalo de 0,2
a 3,0 y preferiblemente de 0,5 a 1,0.

10 En la zona de reacción del generador de gas de sín-
tesis se introduce oxígeno prácticamente puro simultáneamen-
te con el H₂O y el combustible hidrocarbonoso. Adecuadamente
puede emplearse un mechero de corona como el descrito en las
patentes estadounidenses 2.928.450 o 3.743.606.

15 El gas que contiene oxígeno libre puede ser intro-
ducido a una temperatura comprendida aproximadamente entre
la ambiente y 1000^oF (538^oC). El oxígeno prácticamente puro
contiene 95 moles % de O₂ o más y preferiblemente 99 moles %
de O₂ o más. Esencialmente se prefiere el oxígeno puro para
evitar pequeñas cantidades de nitrógeno y argon en el gas
efluente. Puede fabricarse un producto gaseoso con un poder
20 calorífico comprendido aproximadamente entre 980 y 998 BTU/
SCF (8722 y 8883 Kcal/m³) o más, empleando oxígeno práctica-
mente puro que contiene alrededor de 99 moles % de O₂ o más.
Se controla la cantidad de oxígeno suministrada para evitar
la oxidación completa de la alimentación hidrocarbonosa y
para controlar la temperatura en la zona de reacción.

25 . La zona de reacción es preferiblemente un generador
convencional de gas de síntesis Texaco. El generador de gas
de síntesis carece de cualquier obstrucción al paso libre de
los gases a su través. El generador de gas es una vasija a
presión de acero, vertical, de forma cilíndrica, cuyas pare-
des internas están forradas de refractario. En la parte su-
30

1 perior de la vasija está situada una entrada rebordeada
axialmente alineada y en la parte inferior está situada una
salida rebordeada. Las diversas corrientes de alimentación
pueden ser introducidas en el generador de gas a la tempera-
5 tura ambiente pero preferiblemente se introducen a una tempe-
ratura comprendida entre unos 100° y 1000°F (38 y 538°C).
Preferiblemente, puede utilizarse un mechero de corona que
está axialmente montado en la entrada superior rebordeada
del generador, para introducir y mezclar las corrientes de
10 alimentación.

En las patentes estadounidenses 2.818.326 y
3.000.711 se describen generadores de gas adecuados.

15 El tamaño de la cámara de reacción se selecciona
de manera que el tiempo de permanencia medio de las sustan-
cias reaccionantes y los productos de reacción resultantes
dentro del reactor esté comprendido aproximadamente entre
0,5 y 20 segundos y preferiblemente entre 1 y 8 segundos.

20 En la zona de reacción del generador de gas de sín-
tesis 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
2000 y 2800°F (1093 y 1538°C) y a una presión comprendida en-
tre 1 y 250 atmósferas manométricas aproximadamente y prefe-
25 riblemente entre unas 20 y 200 atmósferas manométricas.

30 La corriente gaseosa efluente del generador de gas
tiene la siguiente composición del gas seco, en moles %:
H₂, 40 a 59; CO, 30 a 49; CO₂ 2 a 20; CH₄, 0 a 10; 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 10 %
en peso de carbono en partículas (calculado sobre el carbono
en el combustible hidrocarbonoso). La relación molar H₂/CO

1. está comprendida aproximadamente entre 0,5 y 1,15.

5 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 entre unos 400 y 800°F (204 y 427°C) por intercambio indirecto de calor con agua, produciendo así vapor de agua. El vapor de agua puede ser utilizado en cualquier otro punto del proceso, por ejemplo en el generador de gas. Alternativamente, la corriente gaseosa efluente del generador de gas puede ser enfriada en agua en un tanque enfriador como se describe en la patente estadounidense nº 2.896.927. Ventajosamente, por este medio una gran parte del carbono en partículas y de otros sólidos arrastrados en la corriente gaseosa efluente es separada por el agua de enfriamiento.

15 Además, el carbono en partículas y cualquier otro sólido arrastrado puede ser separado de la corriente gaseosa efluente por técnicas de lavado muy conocidas, en una zona de 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 fluido lavador puede ser reciclada al generador de gas como parte del material de alimentación.

20 Cuando se emplea aceite como fluido lavador, preferiblemente la temperatura del aceite lavador se mantiene por debajo de su temperatura de craqueo y por encima del punto de rocío del H₂O en la corriente gaseosa del proceso. En una realización de nuestro procedimiento, la corriente gaseosa

25

30

1 del proceso 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-
5 do. Por el fondo de la columna lavadora se retira una suspen-
sión de carbono en partículas y fuel-oil hidrocarbonado líquido-
do, a una temperatura de precalentamiento adecuada para su in-
troducción en la zona de reacción del generador de gas de sín-
tesis como parte del material de alimentación hidrocarbonoso.

10 Cuando sea necesario, puede realizarse un lavado
adicional para suplementar el lavado del gas antes citado. Por
ejemplo, la corriente gaseosa puede ser enfriada en un aceite
hidrocarbonado o lavada con un combustible hidrocarbonado lí-
quido mediante una boquilla lavadora o un lavador Venturi,
15 como el descrito en Chemical Engineers Handbook de Perry,
4ª Edición, McGraw-Hill 1963, págs. 18-54 a 56. La corrien-
te gaseosa del proceso que sale de la parte superior de la to-
rre lavadora esencialmente exenta de carbono en partículas y
a una temperatura comprendida entre unos 400 y 650°F (204 y
20 343°C), es después enfriada para condensar y separar cualquier
hidrocarburo volatilizado y el agua encontrados en ella. Para
información adicional sobre el lavado adecuado de gases, re-
mitimos a la patente estadounidense nº 3.639.261.

25 El CO₂, el H₂O, el H₂S y el COS pueden ser separa-
dos de la corriente gaseosa del proceso en una zona de separa-
ción de gases ácidos mediante un procedimiento convencional
adecuado que implica la refrigeración y la absorción física
o química con disolventes, como alcohol metílico, n-metil-
pirrolidona, trietanolamina, carbonato de propileno o alter-
30 nativamente con carbonato potásico caliente. El metano debe

1 ser esencialmente insoluble en el disolvente seleccionado.
La mayor parte del CO_2 absorbido en el disolvente puede ser
liberado por simple evaporación instantánea, siendo separado
el resto por arrastre. Esto puede hacerse con la máxima
5 economía empleando nitrógeno impuro que se obtiene libre de
gastos cuando se utiliza una unidad de separación de aire
para proporcionar el oxígeno necesario para la etapa de ga-
sificación. La corriente de CO_2 tiene una pureza superior al
98,5 % y, por lo tanto, puede ser utilizada para la síntesis
10 orgánica. Alternativamente, puede ser devuelta al generador
de gas como moderador de la temperatura. El disolvente rege-
nerado es después reciclado a la columna de absorción para
ser reutilizado. Cuando es necesario, puede realizarse una
limpieza final haciendo pasar el gas del proceso a través
15 de óxido de hierro, óxido de cinc o carbón activo, para se-
parar las trazas residuales de H_2S o sulfuros orgánicos.

Análogamente, se regenera el disolvente que contie-
ne H_2S y COS mediante nueva evaporación instantánea y arrastre
con nitrógeno. Después el H_2S y el COS pueden ser convertidos
20 en azufre mediante un procedimiento adecuado. Por ejemplo,
puede emplearse el procedimiento de Claus para producir azu-
fre elemental a partir de H_2S , como se describe en la Encyclo-
pedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, Segunda Edición,
Volumen 19, John Wiley, 1969, pág. 352.

25 Mediante esta invención, la metanación de las co-
rrientes de gas de síntesis puede ser inesperadamente mejora-
da mediante el ajuste del gas de alimentación para que con-
tenga cantidades críticas de agua, es decir 1,0 a 3,0 moles %
si el objetivo es aumentar al máximo el poder calorífico del
30 gas producido después de separar el CO_2 y el H_2O . El agua tam-

1 bién puede servir para mantener moderado el carácter exotér-
mico de la reacción de metanación. Además, teóricamente pa-
rece que junto con la metanación tienen lugar reacciones co-
mo la de desplazamiento del gas de agua. Estas dos reaccio-
5 nes pueden ser catalizadas por catalizadores similares que
contienen grandes cantidades de níquel.

Después de ajustar el contenido en H_2O , la corrien-
te gaseosa del proceso tiene la siguiente composición en
moles %: H_2 , 43 a 60; CO , 33 a 50; CH_4 , 0 a 11; H_2O , 0,1 a
10 15; CO_2 , 0,0 y de 0 a menos de unas 500 partes por millón
de azufre total, es decir $H_2S + COS$.

Los moles % de H_2O en la corriente gaseosa del pro-
ceso pueden ser ajustados a un valor comprendido aproxima-
damente entre 0,1 y 15 moles % por cualquier procedimiento
15 adecuado. Por ejemplo, el contenido en H_2O de la corriente
gaseosa del proceso puede ser determinado por análisis de
laboratorio. Después puede añadirse o retirarse H_2O , según
sea necesario, por técnicas convencionales. Una forma prefe-
rida para ajustar el contenido en H_2O es hacer pasar la co-
20 rriente gaseosa del proceso a través de una vasija de satura-
ción, donde la corriente gaseosa se lleva a la temperatura
de saturación correspondiente a la presión parcial deseada
del H_2O en la corriente gaseosa del proceso. En la vasija de
saturación, el H_2O de la corriente gaseosa del proceso se
25 pone en equilibrio con agua líquida a la temperatura de sa-
turación. Por ejemplo, si se desea ajustar el contenido en
 H_2O a 2,0 moles % y la corriente gaseosa contiene más de
2,0 moles % de H_2O , el agua en exceso se condensará separán-
dose de la corriente gaseosa. Inversamente, si la corriente
30 gaseosa del proceso en la vasija del saturador contiene me-

1 nos de 2,0 moles % de H_2O , se evaporará agua a la corriente
gaseosa hasta que esta última contenga 2,0 moles % de H_2O .
Puede obtenerse la temperatura de saturación en función de
5 la presión parcial del vapor de agua en la obra "Thermodyna-
mic properties of Steam" de Keenan-Keyes, John Wiley, 1936.

El siguiente ejemplo se presenta para indicar como
se puede ajustar el H_2O en la corriente gaseosa del proceso
a 2 moles % cuando la presión total en el conducto es una
atmósfera manométrica (29,4 psia). Primero se calcula la
10 presión parcial del H_2O en la corriente gaseosa del proceso
multiplicando $0,02 \times 29,4$ psia para obtener 0,60 psia. A
partir de las tablas del vapor de agua de la obra de Keenan-
Keyes se halla la temperatura de saturación correspondiente
a una presión parcial del H_2O de 0,60 psia ($0,042 \text{ kg/cm}^2$).
15 Esto corresponde a una temperatura del saturador de 75°F
($23,4^\circ\text{C}$). La corriente gaseosa del proceso se pasa a través
de una vasija de saturación donde se mantiene una temperatura
de saturación de equilibrio de 75°F ($23,4^\circ\text{C}$) y una presión
total de 1 atmósfera manométrica mientras la corriente ga-
20 seosa del proceso está en contacto con el agua.

La temperatura de equilibrio en la vasija del sa-
turador para diversos moles % de H_2O y diversas presiones
totales de la corriente gaseosa del proceso está indicada
25 en la Tabla I.

30

TABLA I

Moles % de H₂O en la corriente gaseosa del proceso en función de la temperatura de equilibrio en el saturador

Moles % de H ₂ O	Presión total, atm. métricas	Presión parcial de H ₂ O, psia (atm.)	Temperatura de equilibrio en el saturador
1,5	250	55 (3,74)	287 (141,7°C)
1,5	1	0,44 (0,029)	75 (23,9°C)
2,0	250	72,0 (4,81)	308 (153,3°C)
2,0	1	0,60 (0,041)	85 (29,4°C)
2,5	250	92,0 (6,26)	322 (161,1°C)
2,5	1	0,735 (0,050)	91 (32,8°C)

La temperatura de la corriente gaseosa del proceso se ajusta por medios convencionales, por ejemplo calentando, a un valor comprendido aproximadamente entre 390 y 600°F (199 y 316°C) antes de su introducción en la zona de metanación catalítica.

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 mediante una 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 otro punto del proceso, enfriamiento del gas efluente entre lechos con generación simultánea de

1 vapor de agua o utilizando un reactor tubular de flujo libre cuyas superficies internas están cubiertas de catalizador.

5 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 oscilan entre 1 y 50 volúmenes de gas de reciclo por volumen de gas de alimentación limpio y preferiblemente a relaciones de reciclo comprendidas entre 1 y 5.

10 Los elementos de transición del Grupo VIII, principalmente hierro, níquel y cobalto, parecen ser los más adecuados para uso como catalizadores de metanación. Los preparados comerciales típicos contienen alrededor de 33 a 78 % en peso de óxido de níquel y alrededor de 12 a 25 % en peso
15 de óxido de aluminio 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 contienen lo siguiente:
20 NiO-Al₂O₃ o NiO-MgO precipitado sobre caolín y reducido con hidrógeno; y también, en partes en peso, Ni, 100; ThO₂, 6; MgO, 12 y Kieselguhr (tierra de diatomeas), 400, reducido con hidrógeno durante 2 horas a 752°F (400°C) seguido de calentamiento a 932°F (500°C). La duración del catalizador
25 puede prolongarse manteniendo la proporción de azufre en los gases reaccionantes por debajo de unos 0,005 granos de azufre por 1000 pies³ standard (11 x 10⁻⁶ g/m³).

30 La temperatura de reacción en el metanador está comprendida aproximadamente entre 390 y 1400°F (199 y 760°C).

1 La producción de metano varía inversamente con la temperatura
de reacción. Por ejemplo, una temperatura de salida preferi-
ble para el catalizador antes mencionado de NiO-Al₂O₃ puede
ser alrededor de 662°F (350°C). Las velocidades espaciales
5 oscilan entre 100 y 10.000 volúmenes normales de gas por vo-
lumen de catalizador y por hora y las presiones oscilan entre
1 y 250 atmósferas. Preferiblemente, la presión en el metana-
dor es prácticamente igual a la del generador de gas menos
cualquier caída normal relativamente pequeña en el conducto.
10 La producción de metano varía directamente con la presión.

El gas efluente del reactor catalítico de metana-
ción contiene alrededor de 40 a 50 % en volumen de metano o
más, junto con uno o más miembros del siguiente grupo: CO,
H₂, H₂O, CO₂, N₂ y Ar. El agua en la corriente gaseosa efluen-
15 te puede ser separada por condensación y cualquier CO₂ se
separa en la forma descrita anteriormente, dejando un gas
rico en butano (92 % en volumen o más).

En otra realización del invento para uso con combus-
tibles hidrocarbonosos sulfurados, que contienen de 1 a 7 %
20 en peso de azufre, tal como fuel-oils hidrocarbonados líquidos
o hulla de gran proporción de azufre o mezclas de los mismos,
se utiliza como catalizador en la etapa de metanación un ca-
talizador de metanación resistente al azufre, único, que
comprende en % en peso: CoO, 3 a 4; MoO, 9,5 a 16 y el resto
25 de alúmina y, preferiblemente, en % en peso: CoO, 3,2;
MoO, 15,7 y Al₂O₃, 81,1. En esta segunda realización, la co-
rriente gaseosa efluente del generador, con una relación mo-
lar H₂/CO comprendida aproximadamente entre 0,5 y 1,15, se
enfía a una temperatura comprendida entre unos 400 y 800°F
30 (204 y 427°C) por intercambio directo o indirecto de calor

1 como se ha descrito anteriormente, se separa el carbono en
partículas, se ajusta el contenido en H₂O a un valor compren-
5 dido aproximadamente entre 0,1 y 15 moles %, se ajusta la
temperatura a un valor comprendido entre unos 400 y 700°F
(204 y 371°C) y después se introduce la corriente gaseosa del
proceso en el metanador catalítico. La temperatura de reac-
ción está comprendida aproximadamente entre 500 y 1500°F
(260 y 816°C) y la presión está comprendida entre 1 y 250
atmósferas aproximadamente. Después de la metanación, prefe-
10 riblemente se separa todo el H₂O, el CO₂ y el H₂S de la co-
rriente gaseosa efluente por métodos convencionales, dejando
un metano prácticamente puro.

Mediante esta invención, puede producirse un gas com-
bustible limpio. Este procedimiento tiene las siguientes
15 ventajas significativas sobre otros esquemas de fabricación
de gas combustible:

1. Se obtiene un contenido en metano y un poder calo-
rífico mayores que los que son posibles para un metanador
que opera con una alimentación seca exenta de CO₂ a una tem-
20 peratura dada del reactor.

2. Las necesidades de oxígeno y vapor de agua son re-
ducidas en comparación con la patente estadounidense
3.688.438, ya que el generador opera a una relación O/C me-
nor.

25 3. Reducción sustancial del tamaño del generador y
de la caldera de calor residual ya que el gran volumen de
vapor de agua se ha reducido en un 50-90 % aproximadamente.

30 4. El convertidor de desplazamiento (térmico o cata-
lítico) propuesto en algunos otros esquemas puede ser elimi-
nado ya que no es necesaria la relación H₂/CO de 3:1 como

1 alimentación al metanador.

5 5. La menor producción de CO_2 en comparación con la patente estadounidense 3.688.438 reducirá la carga en la sección de separación de los gases ácidos e incluso puede permitir la manipulación directa de la corriente de $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ en una unidad Claus en lugar de tener que separar el H_2S y el CO_2 .

10 6. Con los catalizadores resistentes al azufre, no es necesario separar los gases ácidos, por lo menos no completamente, antes del metanador. Así, si se requiere una etapa de purificación del gas, puede ser realizada una vez solamente después de la etapa de metanación.

EJEMPLOS

15 Los siguientes ejemplos se incluyen para una mejor comprensión de este invento pero no se pretende que este último quede innecesariamente limitado a los mismos.

EJEMPLO 1

20 Operación nº 1 - Sobre una base horaria, se introducen alrededor de 576 libras (261 kg) de un material de alimentación de residuos de vacío de California, a una temperatura de 288°F (142°C), en un generador de gas de síntesis no catalítico, de flujo libre, a través de un mechero de corona. El material de alimentación oleoso tiene una densidad API de 8,1, una viscosidad de 1300 segundos Saybolt Furol a 122°F ($50,0^\circ\text{C}$) y un calor de combustión de 18.029 BTU (Unidades Térmicas Británicas) por libra (10.015 Kcal/kg).
25 El material de alimentación oleoso tiene el siguiente análisis final en % en peso: C, 85,82; H, 10,43; O, 0,0; N, 0,96; S, 2,64 y cenizas, 0,15.

30 Simultáneamente, se cargan en el generador de gas

1 142 libras (64 kg) de H₂O a una temperatura de 72°F (22°C) y
7194 SCFH (piés cúbicos standard por hora) (203,5 m³/h) de
5 oxígeno prácticamente puro (99 moles % de O₂ o más) a una
temperatura de 67°F (19°C). La relación ponderal H₂O/combustible es 0,25 y la relación atómica de O₂ en el oxígeno prácticamente puro a carbono en el combustible es 0,920.

Tiene lugar la reacción entre las corrientes de alimentación en la zona de reacción a una presión de unas 70 atmósferas y a una temperatura autógena de 2010°F (1099°C).
10 El tiempo de permanencia medio en la zona de reacción de 2,12 piés³ (0,060 m³) es de unos 4,0 segundos. Mediante la reacción de oxidación parcial, la corriente de alimentación hidrocarbonosa se convierte en 28.126 SCFH (795,5 m³/h) de una corriente gaseosa efluente con la siguiente composición
15 del gas seco, en moles %: CO, 45,83; H₂, 45,87; CO₂, 6,85; CH₄, 0,94; N₂, 0,24; H₂S, 0,19; COS, 0,00 y Ar, 0,08. Además, la corriente gaseosa efluente procedente del generador de gas arrastra 18,5 libras (8,4 kg) por hora de carbono en partículas.

20 La corriente gaseosa del proceso que abandona el generador de gas se enfría a una temperatura de 650°F (343°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 reciclo al generador de
25 gas. En la forma antes descrita, el carbono en partículas es lavado de la corriente gaseosa del proceso y se separan el agua y los gases ácidos, v.g. CO₂, H₂S y COS. Se produce una corriente de gas de síntesis seco constituida esencialmente por H₂ y CO y con una relación molar de 1,0 aproximadamente.
30

1 La corriente citada de gas de síntesis seco, a una
temperatura de 100°F (38°C) y una presión de 1020 psia
(71,4 kg/cm² manométricos) se pasa por una vasija saturadora
donde se rocía con agua caliente. La corriente gaseosa del
5 proceso abandona el saturador a una temperatura de 229°F
(109°C) y contiene, en moles %: H₂, 48,4; CO, 48,4; CH₄, 0,9;
H₂O, 2,0; H₂S + COS, menos de 500 partes por millón (ppm)
y CO₂, 0; N₂, 0,2 y Ar, 0,1.

10 A una velocidad espacial de 3000 volúmenes normales
de gas por volumen de catalizador y por hora y a 500°F (260°C),
la corriente descrita de gas de síntesis se introduce en una
zona de metanación catalítica. El catalizador de metanación,
comprende, en partes en peso: Ni, 100; ThO, 6; MgO, 12 y
Kieselguhr, 400. Se hacen reaccionar entre sí el H₂ y el CO
15 en un reactor adiabático de lechos múltiples, provisto de ser-
pentinatas de refrigeración entre lechos, a una presión de unas
69 atmósferas manométricas. La corriente gaseosa rica en meta-
no que abandona el metanador a una temperatura de 800°F (427°C)
tiene la siguiente composición en moles %: CH₄, 48,1; H₂O,
20 3,9; CO₂, 46,2; H₂, 0,5; CO, 0,7 y N₂+ Ar, 0,60. Por métodos
anteriormente descritos, se separan el H₂O y el CO₂ de la co-
rriente gaseosa del proceso para producir 7473 SCFH (211,4 m³/h)
de gas con un poder calorífico bruto de 981 BTU/SCF (8731
Kcal/m³) y la siguiente composición en moles %: CH₄, 96,4;
25 H₂, 1,0; CO, 1,4 y N₂ + Ar, 1,2.

EJEMPLO 2

30 La relación crítica no evidente entre los moles % de
H₂O en el gas de alimentación al metanador y el poder calorífi-
co bruto del gas efluente procedente del metanador después de

1 la separación del CO_2 y del H_2O puede ser demostrada como si-
gue. Se repite el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 y se
produce un gas de alimentación al metanador exento de CO_2 y
seco, con la misma composición que el del Ejemplo 1. La rela-
5 ción molar H_2/CO en la corriente de gas de alimentación al
metanador se mantiene próxima al valor óptimo de 1,00. Se rea-
liza una serie de operaciones con un porcentaje en moles de
 H_2O en el gas de alimentación al metanador comprendido entre
0 y 15. A 0 moles % de H_2O en el gas de alimentación, el po-
10 der calorífico bruto de la corriente gaseosa efluente de la
zona de metanación, después de separar el H_2O y el CO_2 , es
973 BTU/SCF (8660 Kcal/m³). A medida que aumenta el porcenta-
je en moles de H_2O en el gas de alimentación, aumenta rápida-
mente el poder calorífico bruto del gas producido. Por ejem-
15 plo, con 0,5 moles % de H_2O en el gas de alimentación, el po-
der calorífico bruto del gas producido es 978 (8704 Kcal/m³).
El poder calorífico bruto del producto gaseoso aumenta brusca-
mente hasta un máximo de 981 BTU/SCF (8731 Kcal/m³) cuando el
gas de alimentación contiene 2,0 moles % de H_2O . Sin embargo,
20 posteriores adiciones de H_2O al gas de alimentación producen
una disminución del poder calorífico del gas producido. Por
ejemplo, a 15 moles % de H_2O , el poder calorífico bruto ha
disminuído a 970 BTU/SCF (8633 Kcal/m³). La relación crítica
entre los moles % de H_2O en el gas de alimentación al metana-
25 dor y las BTU/SCF en el gas efluente que sale del metanador,
después de separar el CO_2 y el H_2O , está indicada en el dibu-
jo que acompaña a esta memoria.

30 Para demostrar la criticidad con respecto a la rela-
ción molar (H_2/CO) en el gas de alimentación al metanador, se
realizan otras operaciones en condiciones prácticamente igua-

1 les a las descritas anteriormente en el Ejemplo 1, pero en
las que el gas de alimentación al metanador catalítico no
contiene H_2O ni CO_2 y con diferentes relaciones molares
(H_2/CO). Inesperadamente, los resultados indican que a medi-
5 da que disminuye por debajo de 1 la relación molar (H_2/CO)
en el gas de alimentación, disminuye bruscamente el poder
calorífico bruto del producto gaseoso seco exento de CO_2 que
sale del metanador. Por ejemplo, a una relación molar (H_2/CO)
de 0,5, el poder calorífico bruto desciende a 550 BTU/SCF
10 (4895 Kcal/m³). En este ejemplo se alcanza un poder calorí-
fico bruto máximo de 981 BTU/SCF (8731 Kcal/m³) cuando la
relación molar (H_2/CO) es 1,13 y después disminuye con bas-
tante rapidez cuando la relación molar (H_2/CO) pasa de 1,5.

15 Evidentemente, pueden introducirse muchas modifica-
ciones y variaciones de esta invención sin apartarse de su
espíritu y alcance y solamente deben ser impuestas las limi-
taciones indicadas en las reivindicaciones del apéndice.

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

20 REIVINDICACIONES

1. Un método de producción de una corriente gaseo-
sa rica en metano que consiste en:

25 (1) ajustar la relación molar (H_2/CO) de una co-
rriente gaseosa del proceso que comprende H_2 y CO a un valor
comprendido entre 0,5 y 1,15;

(2) ajustar los moles % de H_2O en la corriente ga-
seosa del proceso a un valor comprendido entre 0,1 y 15,0;

30 (3) ajustar la temperatura de la corriente gaseosa
del proceso de (2) dentro de un intervalo comprendido entre
300 y 1000°F (149 y 538°C);

1 (4) introducir la corriente gaseosa del proceso
precalentada procedente de (3) en una zona de metanación ca-
talítica donde el H_2 y el CO citados reaccionan entre sí
5 mientras están en contacto con un catalizador de metanación,
a una temperatura comprendida entre 390 y $1500^{\circ}F$ (199 y $816^{\circ}C$)
y a una presión comprendida entre 1 y 250 atmósferas aproxi-
madamente, para producir una corriente gaseosa rica en meta-
no que comprende una mezcla de CH_4 y uno o más de los cons-
tituyentes H_2O , CO_2 , CO , H_2 , N_2 y Ar ; y

10 (5) separar H_2O y CO_2 de la corriente gaseosa rica
en metano de (4) para producir así dicha corriente gaseosa
rica en metano.

15 2. Un método según la Reivindicación 1, que com-
prende la etapa adicional de separar uno o más de los cons-
tituyentes H_2 , CO , N_2 y Ar de la corriente gaseosa rica en
metano de la etapa (5).

20 3. Un método según las Reivindicaciones 1 ó 2,
donde la corriente gaseosa del proceso se produce por la ope-
ración inicial de hacer reaccionar una alimentación combusti-
ble hidrocarbonosa por oxidación parcial con oxígeno prácti-
camente puro y un moderador de la temperatura, a una tempe-
ratura autógena comprendida aproximadamente entre 1700 y
25 $3100^{\circ}F$ (927 y $1704^{\circ}C$) y a una presión comprendida aproxima-
damente entre 1 y 250 atmósferas manométricas, en la zona de
reacción de un generador de gas de síntesis no catalítico,
sin relleno, de flujo libre, donde la relación ponderal de
25 H_2O /combustible hidrocarbonoso está comprendida entre $0,1$ y
15, la relación molar de oxígeno en el oxígeno prácticamente
puro a carbono en el combustible hidrocarbonoso está compren-
30 dida entre $0,75$ y $1,0$ y la corriente gaseosa del proceso que

1 abandona dicho generador de gas de síntesis comprende la mez-
cla de H_2 y CO junto con H_2O , CH_4 , CO_2 y una o más de las
impurezas COS, H_2S , Ar y N_2 y carbono en partículas y donde
5 las etapas (2) y (3) comprenden la refrigeración de la co-
rriente gaseosa del proceso procedente de (1); separar de
dicha corriente el carbono en partículas, el CO_2 , el H_2S y
el COS y ajustar los moles % de H_2O en la corriente gaseosa
del proceso a un valor comprendido aproximadamente entre 0,1
10 y 15; y ajustar la temperatura a un valor comprendido entre
390 y $700^{\circ}F$ (199 y $371^{\circ}C$).

4. Un método según las Reivindicaciones 2 ó 3, don-
de el oxígeno prácticamente puro en la etapa inicial compren-
de 99 moles % de O_2 o más, la relación molar H_2/CO en la co-
rriente gaseosa efluente que abandona el generador de gas de
15 síntesis tiene un valor comprendido entre 1,0 y 1,13, los
moles % de H_2O en la corriente gaseosa del proceso se ajus-
tan a un valor comprendido entre 1,0 y 3,0 y la corriente ga-
seosa rica en metano de la etapa (5) tiene un poder calo-
rífico bruto de 800 BTU/SCF (7120 Kcal/ m^3) como mínimo y pre-
20 feriblemente de 980 BTU/SCF (8722 Kcal/ m^3) o más.

5. Un método según las Reivindicaciones 2, 3 ó 4,
donde la presión en dicho generador de gas de síntesis está
comprendida aproximadamente entre 20 y 200 atmósferas.

6. Un método según cualquiera de las Reivindicacio-
25 nes 2 a 5, donde la presión en las etapas (1) a (5) es prác-
ticamente igual a la del generador de gas en la etapa inicial
menos la caída normal en los conductos.

7. Un método según cualquiera de las Reivindicacio-
nes 2 a 6, donde por lo menos una parte de la alimentación
30 combustible hidrocarbonosa de la etapa inicial está constituí-

1 da por una suspensión bombeable de un combustible hidrocar-
bonoso sólido seleccionado entre el grupo formado por el car-
bono en partículas separado en las etapas (2) y (3), hulla
5 y coque de petróleo en mezcla con un líquido seleccionado en-
tre un combustible hidrocarbonado líquido y agua.

8. Un método según cualquiera de las Reivindicacio-
nes 2 a 6, donde la alimentación combustible hidrocarbonosa
en la etapa inicial es un hidrocarburo líquido seleccionado
entre el grupo formado por destilados de petróleo, nafta,
10 gas-oil, combustible residual, crudo reducido, crudo comple-
to, alquitrán de hulla, aceite de hulla, aceite de pizarra,
aceite de arenas alquitranosas, asfalto y mezcla de los mis-
mos.

9. Un método según cualquiera de las Reivindicacio-
nes 2 a 8, donde el moderador de temperatura citado en la
15 etapa inicial está seleccionado entre H_2O , CO_2 y mezclas de
los mismos.

10. Un método según cualquiera de las Reivindicacio-
nes 1 a 9, donde la corriente gaseosa de la etapa (5) contie-
20 ne por lo menos 70 moles % de metano (en seco).

11. Un método según cualquiera de las Reivindicacio-
nes 1 a 10, donde en la etapa (2) los moles % de H_2O en la
corriente gaseosa del proceso se ajustan a la cantidad re-
querida haciendo pasar la corriente gaseosa del proceso a
25 través de una vasija de saturación mantenida a la temperatu-
ra de saturación correspondiente a la presión parcial de la
cantidad requerida de H_2O .

12. Un método según cualquiera de las Reivindica-
ciones 1 a 11, donde el catalizador de metanación en la eta-
30 pa (4) comprende óxido de níquel y óxido de aluminio y la

1 velocidad espacial está comprendida aproximadamente entre
100 y 10.000 volúmenes normales de gas por volumen de catali-
zador y por hora.

5 13. Un método según cualquiera de las Reivindicacio-
nes 1 a 12, donde en la etapa (3) la corriente gaseosa del
proceso es precalentada mediante intercambio indirecto de
calor sin contacto con una porción por lo menos de la corrie-
te gaseosa efluente producida posteriormente en el proceso
en dicha zona de metanación.

10 14. Un método según las Reivindicaciones 1 ó 2, don-
de la corriente gaseosa del proceso es producida mediante la
operación inicial de hacer reaccionar un combustible hidro-
carbonoso sulfurado por oxidación parcial con oxígeno prác-
ticamente puro y un moderador de la temperatura, a una tempe-
15 ratura autógena comprendida aproximadamente entre 1700 y
3100°F (927 y 1704°C) y a una presión comprendida aproxima-
damente entre 1 y 250 atmósferas manométricas, en la zona de
reacción de un generador de gas de síntesis no catalítico,
sin relleno, de flujo libre, donde la relación ponderal de
20 H₂O/combustible hidrocarbonoso está comprendida entre 0,2 y
3,0, la relación molar de oxígeno en el oxígeno prácticamen-
te puro a carbono en el combustible hidrocarbonoso está com-
prendida entre 0,75 y 1,0 y la corriente gaseosa del proce-
so que abandona dicho generador de gas de síntesis comprende
25 la mezcla de H₂ y CO junto con H₂O, CH₄, CO₂ y una o más de
las impurezas COS, H₂S, Ar y N₂ y carbono en partículas y
en la zona de metanación catalítica reaccionan entre sí el
H₂ y el CO mientras están en contacto con un catalizador de
metanación resistente al azufre, a una temperatura compren-
30 dida entre 500 y 1500°F (260 y 816°C).

1 15. Un método según la Reivindicación 14, donde
el catalizador de metanación resistente al azufre en la eta-
pa (3) comprende, en % en peso: CoO, 3 a 4; MoO, 9,5 a 16
y el resto es alúmina.

5 16. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la patente de invención que se solicita
por: UN METODO DE PRODUCCION DE UNA CORRIENTE GASEOSA RICA EN
METANO.

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

Madrid, 23 de diciembre de 1.974

BERNARDO UNGRIA

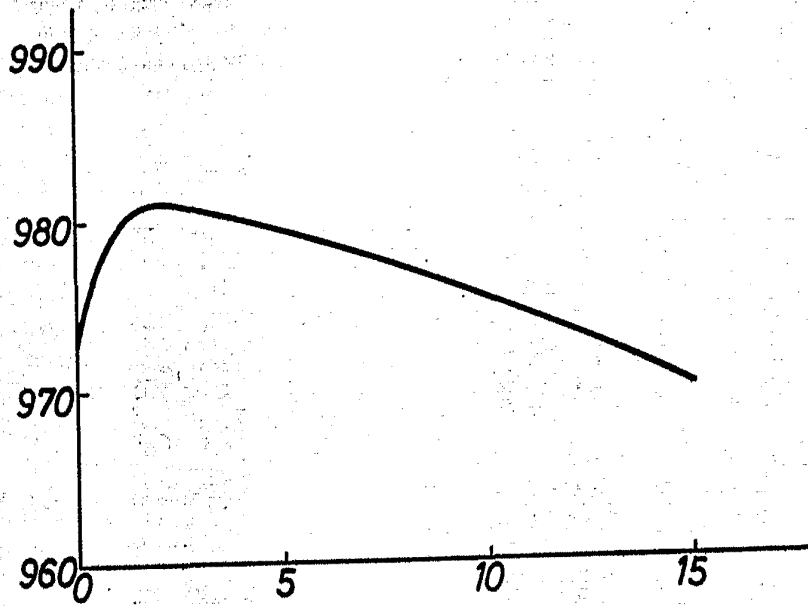
P.P.

15

20

25

30



ESCALA VARIABLE
Madrid, 23 diciembre 1.974
BERNARDO GIGERLA

P.D.

**POOR
QUALITY**