

Incl. CIA: 807C 9/04

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un...

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION.

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

ESTADOS UNIDOS.-

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION

DE UN GAS RICO EN METANO.

Prioridad: Patente estadounidense n.º 429.471 del 28.12.73.

1 Esta invención se refiere a un procedimiento continuo
para la producción de metano prácticamente puro. Más específicamente, esta invención se refiere a la producción de combustibles gaseosos de calefacción tales como gas natural sintético (GNS) con un poder calorífico bruto de unas 980 BTU/SCF (8366 Kcal/m³) o más a partir de materiales hidrocarbonosos de bajo precio de coste. El producto GNS puede ser quemado sin contaminar el ambiente.

5
10 Se ha planteado en Estados Unidos un dilema nacional como resultado del menor abastecimiento de gas natural y de la creciente demanda del mismo. El impacto de la crisis del gas se está sintiendo en toda la nación en el aumento de precios, en las regulaciones gubernamentales relativas al consumo de gas natural y en las prohibiciones contra el uso de gas natural en la construcción futura de edificios comerciales, industriales y de apartamentos. Es imperativo que se desarrollen otras fuentes de combustibles gaseosos de calefacción de bajo precio de coste.

15
20 En la patente estadounidense 3.688.438 se fabrica gas de síntesis que contiene hasta un 26 % en volumen de metano por oxidación parcial de un combustible hidrocarbonoso, utilizando unas relaciones ponderales de vapor de agua a combustible relativamente altas y ninguna etapa de metanación 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, antes de la metanación catalítica.

25
30 En comparación con la técnica anterior, en esta inven-

1 ción, por oxidación parcial de un combustible hidrocarbonoso
con oxígeno prácticamente puro, se produce una corriente ga-
seosa del proceso con una relación H_2/CO crítica y relativa-
mente pequeña, es decir, 1 a menos de 1,5. Después se separan
5 el H_2O , el CO_2 y las impurezas gaseosas de esta corriente ga-
seosa del proceso y se somete a metanación catalítica, se pro-
duce una corriente gaseosa producto que inesperadamente presen-
ta un poder calorífico bruto máximo (PCB) de unas 980 BTU/SCF
(8366 Kcal/m³) o más, después de haber sido secada y elimina-
10 do el CO_2 . Un beneficio económico de esta invención es la eli-
minación de la molesta reacción de desplazamiento del gas de
agua, considerada esencial en los procedimientos de la técni-
ca anterior para ajustar la relación H_2/CO de la corriente
gaseosa de alimentación al metanador.

15 Inesperadamente se ha encontrado que un generador de
gas de síntesis no catalítico, de flujo libre, puede funcio-
nar dentro de un estrecho intervalo de manera que el gas de
síntesis producido por oxidación parcial de un combustible
hidrocarbonoso tenga una relación molar H_2/CO comprendida en-
20 tre 1 y menos de 1,5 y preferiblemente entre 1,0 y 1,3. La re-
lación crítica no evidente de las corrientes de alimentación
al generador para producir dicho gas de síntesis es la si-
guiente: una relación ponderal de H_2O /combustible hidrocarbo-
noso comprendida entre 0,25 y 1,7 y una relación atómica del
25 oxígeno en el oxígeno prácticamente puro (99 moles por ciento
de O_2 o más) al carbono en el combustible comprendida entre
0,85 y 1,00.

30 Después de enfriar, limpiar y separar el CO_2 , el H_2S ,
el COS y el H_2O de la corriente gaseosa efluente del genera-
dor, la corriente gaseosa del proceso puede ser sometida a me-

1 tanación catalítica. Inesperadamente, se ha encontrado que el
gas producido en el metanador catalítico, después de haber se-
parado el H₂O y el CO₂, tienen un poder calorífico bruto máxi-
mo, es decir, alrededor de 980 BTU/SCF (Unidades Térmicas Bri-
5 tánicas por pie³ standard) (8366 Kcal/m³) o más cuando la re-
lación molar H₂/CO del gas de alimentación al metanador está
comprendida aproximadamente entre 1 y menos de 1,5. Como se ha
observado en la primera etapa de este procedimiento, el gas
efluente del generador de gas de síntesis contiene esta rela-
10 ción crítica. Mediante este procedimiento, se obtiene una co-
rriente gaseosa producto que contiene un mínimo de 95 moles
por ciento de CH₄ después de haber separado el H₂O y el CO₂.
Además, el gas puede ser quemado como combustible sin conta-
minar la atmósfera.

15 Una ventaja económica de este procedimiento es la eli-
minación de la reacción de desplazamiento del gas de agua que
requieren los procedimientos de la técnica anterior para ajust-
tar la relación molar H₂/CO del gas de alimentación al meta-
nador.

20 Esta invención se refiere a un procedimiento continuo
para la producción de metano prácticamente puro, es decir 95
moles por ciento de CH₄ o más (en seco) o gas nautral sintéti-
co limpio.

25 En la primera etapa del procedimiento, se produce gas
de síntesis que comprende principalmente mezclas de hidrógeno,
monóxido de carbono, dióxido de carbono, vapor de agua y pe-
queñas cantidades de uno o más constituyentes del grupo forma-
do por metano, nitrógeno, argón, sulfuro de carbonilo, hidró-
geno y carbono en partículas arrastrado, mediante la reacción
30 de un combustible hidrocarbonoso por oxidación parcial con

1 oxígeno prácticamente puro (99 moles por ciento o más) y H_2O ,
en 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 se controlan pa-
5 ra producir una corriente gaseosa efluente que contiene una
relación molar crítica H_2/CO comprendida aproximadamente en-
tre 1 y menos de 1,5 y alrededor de 0,1 a 10,0 % en peso de
carbono en partículas arrastrado (calculado sobre el peso de
carbono en el combustible hidrocarbonoso).

10 Los combustibles hidrocarbonosos que son materiales
de alimentación adecuados para el procedimiento son, por defi-
nición, asfalto, destilados y residuos de petróleo, nafta, gas-
oil, combustible residual, crudo reducido, crudo completo, al-
quitrán de hulla, aceite de hulla, aceite de pizarra y aceite
15 de arenas alquitranosas. También están incluidas las suspen-
siones bombeables de combustibles hidrocarbonosos sólidos, v.g.
hulla, carbono en partículas y coque de petróleo, en un combus-
tible hidrocarbonado líquido como los definidos anteriormente,
o agua.

20 El H_2O puede ser suministrado al generador en fase lí-
quida o gaseosa. Puede ser introducido independientemente o
en mezcla con el gas que contiene oxígeno libre o con el mate-
rial de alimentación hidrocarbonoso o con ambos. El agua mode-
rará la temperatura de la zona de reacción y también puede reac-
25 cionar con el CO y el combustible hidrocarbonoso en la zona de
reacción. Inesperadamente, se ha encontrado que en la opera-
ción del generador de gas de síntesis para producir gas de sín-
tesis por oxidación parcial del combustible hidrocarbonoso,
30 existe una relación específica entre la relación ponderal
 H_2O /combustible hidrocarbonoso y la relación atómica O/C para

1 el oxígeno prácticamente puro (99 moles por ciento de O_2 o
más) para producir un gas de alimentación al metanador que
tiene una relación molar H_2/CO comprendida aproximadamente
entre 1 y menos de 1,5 y preferiblemente entre 1,0 y 1,3.
5 Además, se ha encontrado inesperadamente que esta relación mo-
lar H_2/CO en el gas de alimentación al metanador catalítico
es crítica con respecto a la obtención de un producto gaseoso
con un poder calorífico bruto máximo. El límite inferior de la
relación molar H_2/CO de interés aquí es 1,0 y el límite supe-
10 rior es 1,5 y preferiblemente 1,3. Por debajo de 1,0, el por-
centaje de CH_4 y el poder calorífico bruto (PCB) del gas pro-
ducido en el metanador (menos el H_2O y el CO_2) descienden rá-
pidamente. Cuando la relación molar H_2/CO es 1, el PCB es
alrededor de 1000 BTU/SCF (8900 Kcal/m³) y el porcentaje en
15 moles de CH_4 es alrededor de 99. Por encima de una relación
molar H_2/CO de 1,5, el poder calorífico bruto desciende a me-
nos de 980 BTU/SCF (8366 Kcal/m³) y el porcentaje en moles
de CH_4 desciende por debajo de 95. A una relación molar H_2/CO
de 1,3, el PCB es alrededor de 990 BTU/SCF (8812 Kcal/m³) y
20 el porcentaje en moles de CH_4 es alrededor de 97,5. Cuando
el oxígeno prácticamente puro contiene 95 moles por ciento de
 O_2 en lugar de 99 moles por ciento de O_2 , el producto gaseo-
so del metanador (menos el H_2O y CO_2) tendrá un PCB alrede-
dor de 920 BTU/SCF (8188 Kcal/m³) o más y un porcentaje en
25 moles de CH_4 de 90 aproximadamente o más.

La relación ponderal necesaria antes citada de H_2O a
combustible hidrocarbonoso en la alimentación al generador
en esta invención se ha encontrado que está dentro del estre-
cho intervalo de 0,25 a 1,7 cuando la relación atómica de
30 oxígeno en el gas que contiene oxígeno libre a carbono del

1 combustible hidrocarbonoso está en el estrecho intervalo de
0,85 a 1,00.

5 El oxígeno prácticamente puro contiene 95 moles por
ciento de O_2 o más y preferiblemente 99 moles por ciento de
 O_2 o más. Se introduce en la zona de reacción del generador
de gas de síntesis simultáneamente con el H_2O y el combusti-
ble hidrocarbonoso. Puede emplearse adecuadamente un mechero
de corona, como el descrito en la patente estadounidense
nº 2.928.460 o en la patente estadounidense nº 3.743.606. El
10 oxígeno prácticamente puro puede ser introducido a una tempe-
ratura comprendida aproximadamente entre la ambiente y $1000^{\circ}F$
($538^{\circ}C$). Se emplea oxígeno prácticamente puro para evitar pe-
queñas cantidades de nitrógeno y argon en el gas efluente. La
cantidad de oxígeno suministrada al generador de gas se con-
15 trola de manera que se evite la oxidación completa de la ali-
mentación hidrocarbonosa y se controle la temperatura en la
zona de reacción.

20 La zona de reacción es preferiblemente un generador
convencional de gas de síntesis Texaco. El generador de gas
de síntesis está exento de cualquier otra obstrucción al pa-
so de los gases a su través. El generador de gas es una vasi-
ja a presión de acero, vertical, de forma cilíndrica, cuyas
paredes internas están forradas de refractario. En la parte
superior de la vasija está situada una entrada rebordeada
25 axialmente alineada y en la parte inferior está situada una
salida rebordeada. Las diversas corrientes de alimentación
pueden ser introducidas al generador de gas a la temperatura
ambiente pero preferiblemente se introducen a una temperatura
comprendida aproximadamente entre 100 y $1000^{\circ}F$ (38 y $538^{\circ}C$).
30 Puede emplearse preferiblemente un mechero de corona que está

1 axialmente montado en la parte superior del generador para introducir y mezclar las corrientes de alimentación.

5 Los generadores de gas adecuados están descritos en las patentes estadounidenses 2.818.326 y 3.000.711. El tamaño de la cámara de reacción se selecciona de manera que el tiempo de permanencia medio de 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 2000 y 2800°F (1093 y 1538°C) y a una presión comprendida aproximadamente entre 1 y 250 atmósferas y preferiblemente entre unas 20 y 100 atmósferas.

15 La corriente gaseosa efluente del generador de gas tiene la siguiente composición del gas seco, en moles por ciento: H₂, 40 a 60; CO, 30 a 49; CO₂, 2 a 20; CH₄, 0 a 3; H₂S, 0 a 20; 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).

20 Se enfría por medios convencionales 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 aproximadamente entre 400 y 800°F (204 y 427°C) por intercambio indirecto de calor con agua, produciendo así vapor de agua.

25 Este último puede ser utilizado en otra parte del proceso, por

30

1 ejemplo en el generador de gas. Alternativamente, la corriente
te gaseosa efluente del generador de gas puede ser enfriada
en agua en un tanque enfriador, como indica la patente esta-
dounidense nº 2.896.927. Ventajosamente, por este medio el
5 agua de enfriamiento separa una gran parte del carbono en par-
tículas y 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
10 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
15 generador de gas como parte del material de alimentación.

Cuando se emplea aceite como fluido lavador, preferi-
blemente la temperatura del aceite lavador se mantiene por de-
bajo de su temperatura de craqueo y por encima del punto de
rocío del H₂O en la corriente gaseosa del proceso. En una rea-
20 lización de nuestro procedimiento, la corriente gaseosa del
proceso se introduce en una columna de bandejas de líquido-
gas, como la descrita con más detalle en Chemical Engineers'
Handbook, de Perry, Cuarta edición, McGraw Hill 1963, págs.
18-3 a 5, en contracorriente con un fuel-oil hidrocarbonado
25 líquido. Por la parte inferior de la columna lavadora se re-
tira una suspensión de carbono en partículas y fuel-oil hidro-
carbonado líquido, a una temperatura de precalentamiento ade-
cuada para su introducción en la zona de reacción del genera-
dor de gas de síntesis como parte del material de alimentación
30 hidrocarbonoso.

1 Cuando sea necesario, puede realizarse un lavado adicional para suplementar el lavado del gas citado. Por ejemplo la corriente gaseosa puede ser enfriada en un aceite hidrocar-
bonado o lavada con un combustible hidrocarbonado líquido me-
5 diante una boquilla lavadora o un lavador Venturi, como el descrito en Chemical Engineers' Handbook de Perry, Cuarta Edición, McGraw Hill 1963, págs. 18-54 a 56. La corriente gaseosa del proceso que sale por la parte superior de la torre lavadora prácticamente exenta de carbono en partículas y a una
10 temperatura comprendida entre 400 y 650°F (204 y 343°C) se enfría después para condensar y separar cualquier hidrocarburo volatilizado y el agua encontrados en ella. Para más información sobre el lavado adecuado de gases, remitimos a la patente estadounidense nº 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 el enfriamiento y la absorción física o química con disolventes, tales como n-metilpirrolidona, trietanolamina, carbonato de propileno o alternativamente con carbonato potásico caliente. El metano debe ser prácticamente in-
20 soluble en el disolvente seleccionado. La mayor parte del CO₂ absorbido en el disolvente puede ser liberado por simple evaporación instantánea. La corriente de CO₂ tiene una pureza superior al 98,5 % y, por lo tanto, puede ser utilizada para
25 síntesis orgánicas. Después el disolvente regenerado se recicla a la columna de absorción para ser reutilizado. Cuando sea necesario, puede realizarse una limpieza final haciendo pasar el gas del proceso a través de óxido de hierro, óxido
30 de cinc o carbón activo, para separar las trazas residuales

1 de H₂S o de sulfuros orgánicos.

5 Análogamente, se regenera el disolvente que contiene H₂S y COS mediante una nueva evaporación instantánea. Después el H₂S y COS pueden ser convertidos en azufre por un procedimiento adecuado. Por ejemplo, puede utilizarse el procedimiento de Claus para obtener azufre elemental a partir de H₂S, como se describe en la Encyclopedia of Chemical Technology, de Kirk-Othmer, Segunda Edición, Volumen 19, John Wiley, 1969, pág. 352.

10 La mezcla gaseosa prácticamente seca procedente de la zona de separación de gases ácidos, con la siguiente composición del gas seco en moles por ciento, se introduce después en una zona de metanación: H₂, 50 a 60; CO, 38 a 50; CH₄, 0 a 4; CO₂, 0; N₂ + Ar, 0 a menos de 1 y 0 a menos de 0,1 partes por millón de azufre total, es decir, H₂S + COS.

15 La producción catalítica de metano a partir de monóxido de carbono y dióxido de carbono es muy exotérmica. A no ser que se elimine el calor 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:

20 distribución de la corriente gaseosa de alimentación a través de los 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 los lechos con generación simultánea de vapor de agua o mediante el uso de un reactor tubular de flujo li-

25

30

1 bre cuyas superficies internas están recubiertas de catalizador.

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 reciclaje por volumen de gas de alimentación nuevo y preferiblemente a relaciones de reciclaje comprendidas entre 1 y 5.

Los elementos de transición del Grupo VIII, principalmente hierro, níquel y cobalto, parecen ser los más adecuados para uso como catalizador de metanación. Los preparados comerciales típicos contienen alrededor de 33 a 78 % en peso de óxido de níquel y alrededor de 12 a 25 % 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 de óxido de níquel típico es el Girdler G65, producido por Chemetron Corp. Las composiciones catalíticas adecuadas comprenden lo siguiente: 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 calefacción a 932°F (500°C). La duración del catalizador puede prolongarse manteniendo el nivel 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). La temperatura de operación en el metanador está comprendida aproximadamente entre 390 y 1400°F (199 y 760°C) y adecuadamente entre 400 y 700°F (204 y 371°C). Las velocidades espaciales oscilan entre 100 y 10.000 volúmenes normales de gas por volumen de catalizador y por hora y las presiones

1 oscilan entre 1 y 250 atmósferas. Preferiblemente, la presión
en el metanador es prácticamente igual a la del generador de
gas menos cualquier caída normal relativamente pequeña en el
conducto.

5 El gas efluente del metanador catalítico comprende al-
rededor de 50 a 65 % en volumen de metano o más (en seco),
H₂O, CO₂ y pequeñas cantidades de uno o más miembros del gru-
po formado por H₂, CO, N₂ y Ar. El agua en la corriente gaseo-
sa efluente se condensa y el CO₂ se separa en la forma des-
10 crita anteriormente, dejando metano prácticamente puro (96 %
en volumen o más). Si es necesario, puede utilizarse refri-
geración criogénica para separar el metano del nitrógeno y el
árgon que pueden estar presentes en cantidades de 0 a 1,0 %
en volumen. Sin embargo, debido a la dificultad de separar
15 el N₂ y el Ar y a las pequeñas o nulas cantidades que puede
haber presentes, generalmente no merece la pena separarlos.

Inesperadamente se ha encontrado que, en la reacción
de metanación, se obtiene un producto gaseoso con un poder ca-
lorífico bruto máximo de 980 BTU/SCF (8720 Kcal/kg) o más
20 cuando la relación molar H₂/CO de la corriente gaseosa de ali-
mentación al metanador está comprendida entre 1 y menos de
1,5. Esto resulta bastante inesperado ya que en los procesos
comerciales de metanación se especifica una relación molar
25 H₂/CO de 3 o más.

En otra realización de la invención, que puede ser uti-
lizada alternativamente con los combustibles hidrocarbonosos
sulfurados que contienen de 1 a 7 % en peso de azufre, tales
como los fuel-oils hidrocarbonados líquidos o las hullas altas
en azufre o sus mezclas, se utiliza como catalizador en la eta-
30 pa de metanación un catalizador de metanación resistente al

1 azufre, único, que comprende, en % en peso: CoO, 3,2; MoO,
15,7 y Al₂O₃, 81,1, como se describe en nuestra solicitud de
patente copendiente n° . En esta segunda realización,
5 la corriente gaseosa efluente del generador se enfría a una
temperatura comprendida aproximadamente entre 400 y 800°F
(204 y 427°C), por intercambio directo o indirecto de calor
como se ha descrito anteriormente, se separan el carbono en
partículas y el H₂O y la corriente gaseosa del proceso se in-
10 troduce en el metanador catalítico. Después de la metanación
a una temperatura comprendida entre unos 500 y 1500°F (260 y
816°C) y adecuadamente entre 500 y 800°F (260 y 427°C) y a
una presión comprendida entre 1 y 250 atmósferas aproxima-
mente, la corriente gaseosa efluente de la zona de metana-
15 ción comprende mezclas de CH₄ y uno o más miembros del grupo
formado por H₂, CO, H₂O, CO₂, COS, H₂S, N₂ y Ar. Se enfría
esta corriente gaseosa efluente y se separan uno o más miem-
bros del citado grupo en una zona convencional de purifica-
ción de gases. Por ejemplo, pueden separarse el H₂O, el CO₂,
20 el H₂S y el COS.

Esta invención presenta las siguientes ventajas signi-
ficativas sobre otros esquemas de fabricación de gas combus-
tible:

1. Se obtienen un contenido en metano y un poder calo-
25 rífico mayores que los que son posibles para un metanador que
opera con la relación molar convencional de H₂/CO de 3:1, a
una temperatura dada del reactor.

2. Las necesidades de oxígeno y vapor de agua se redu-
cen en comparación con las de la patente estadounidense núm.
3.688.438, ya que el generador puede operar a una relación
30 O/C menor.

1 segundos Saybolt Furol a 122°F (50,0°C) y un calor de combustión de 18.020 BTU (Unidades Térmicas Birtánicas) por libra (10.010 Kcal/kg). El material de alimentación oleoso tiene el siguiente análisis final, en % en peso: C, 84,1; H, 10,6; 5 0, 0,0; N, 0,7; S, 4,5 y cenizas, 0,01.

Simultáneamente, se cargan en el generador de gas 260 libras (118 kg) de H₂O a una temperatura de 790°F (421°C) y 4438 SCFH (Pies Cúbicos Standard por Hora) (125,6 m³/h) de oxígeno prácticamente puro (99 moles por ciento de O₂ o más), 10 a una temperatura de 255°F (124°C). La relación ponderal H₂O/combustible es 0,70 y la relación atómica de O₂ en el oxígeno prácticamente puro a carbono en el combustible es 0,898.

Tiene lugar la reacción entre las corrientes de alimentación en la zona de reacción a una presión de unas 100 15 atmósferas y a una temperatura autógena de 2200°F (1204°C). El tiempo de permanencia medio en la zona de reacción de 2 pies³ (0,056 m³) es alrededor de 6,9 segundos. Mediante la reacción de oxidación parcial, la corriente de alimentación hidrocarbonada se convierte en 19.117 SCFH (540 m³/h) de una 20 corriente gaseosa efluente que tiene la siguiente composición del gas seco, en moles por ciento: CO, 40,2; H₂, 48,6; CO₂, 9,2; CH₄, 1,1; (N₂ + Ar), 0,2; H₂S, 0,7 y COS, 0,03. Además, la corriente gaseosa efluente del generador de gas arrastra 6 libras (2,7 kg) por hora de carbono en partículas.

25 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 ser reciclado al generador de gas. De la forma anteriormente descrita, se lava 30

1 el carbono en partículas de la corriente gaseosa del proceso
y se separan el agua y los gases ácidos, v.g. CO_2 , H_2S y
COS. Se produce una corriente de gas de síntesis seco que
5 comprende esencialmente H_2 y CO con una relación molar H_2/CO
de 1,21 aproximadamente y pequeñas cantidades de CH_4 , N_2 y
Ar.

A una velocidad espacial de 7000 volúmenes normales
de gas por volumen de catalizador y por hora y a 450°F (232°C),
se introduce la corriente anterior de gas de síntesis seco
10 en un reactor de metanación catalítica. El catalizador de me-
tanación comprende, en partes en peso: Ni, 100; ThO_2 , 6; MgO ,
12 y Kieselguhr, 400. El H_2 y el CO reaccionan entre sí en
la zona de metanación a una presión de unas 95 atmósferas.
La corriente gaseosa rica en metano que abandona el metana-
15 dor a una temperatura de 620°F (327°C) tiene la siguiente
composición, en moles por ciento: CH_4 , 50,6; H_2O , 8,8; CO_2 ,
39,4; H_2 , 0,7; CO, 0,01 y $\text{N}_2 + \text{Ar}$, 0,4.

Por los métodos anteriormente descritos, se separan
el H_2O y el CO de la corriente gaseosa del proceso para pro-
20 ducir una corriente de gas natural sintético con un calor
de combustión de 991 BTU/SCF (8820 Kcal/m^3) y la siguiente
composición en moles por ciento: CH_4 , 97,7; H_2 , 1,4; CO, 0,02
y $\text{N}_2 + \text{Ar}$, 0,80.

Evidentemente, pueden introducirse muchas modifica-
25 ciones y variaciones de la invención aquí descrita sin apar-
tarse de su espíritu y alcance y solamente deben imponerse
las limitaciones indicadas en las reivindicaciones del apén-
dice.

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

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de un gas rico en metano, que comprende las etapas de:

(1) hacer reaccionar una alimentación combustible hidrocarbonosa por oxidación parcial con oxígeno prácticamente puro y H_2O , a una temperatura autógena comprendida entre 1700 y 3100°F (927 y 1704°C) y a una presión comprendida entre 1 y 250 atmósferas, en la zona de reacción de un generador de gas de síntesis no catalítico, sin relleno, de flujo libre, donde la relación ponderal de H_2O /combustible hidrocarbonoso está comprendida entre 0,25 y 1,7 y la relación molar de oxígeno en el oxígeno prácticamente puro a carbono en el combustible hidrocarbonoso está comprendida entre 0,85 y 1,0 y la corriente de gas efluente que sale de dicho generador de gas de síntesis comprende una mezcla de H_2 y CO con una relación molar H_2/CO comprendida entre 1,0 y menos de 1,5 moles por ciento, junto con H_2O , CO_2 y uno o más de los constituyentes CH_4 , COS, H_2S , Ar y N_2 y carbón en partículas;

(2) enfriar la corriente gaseosa del proceso de (1) y separar de la misma por lo menos el carbón en partículas y el H_2O ;

(3) introducir la corriente gaseosa de (2) en una zona de metanación catalítica donde reaccionan entre sí el H_2 y el CO, a una temperatura comprendida entre 390 y 1500°F (199 y 816°C), preferiblemente 1000°F (538°C) y a una presión comprendida entre 1 y 250 atmósferas, para producir una corriente gaseosa rica en metano que comprende CH_4 junto con H_2O , CO_2 y uno o más de los constituyentes H_2 , CO, Ar y N_2 ; y

(4) separar el H_2O y el CO_2 citados de la corriente gaseosa rica en metano de (3).

1 2. Un procedimiento según la Reivindicación-1, donde la presión en el generador de gas de síntesis citado está comprendida entre 20 y 200 atmósferas.

5 3. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 o 2, donde la presión en las etapas(2) a (4) es prácticamente igual a la del generador de gas de la etapa (1) menos la caída normal en los conductos.

10 4. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3, donde el oxígeno prácticamente puro en la etapa (1) contiene 99 moles por ciento de O_2 o más y la corriente gaseosa de la etapa (4) tiene un poder calorífico bruto de 980 BTU/SCF (8720 Kcal/m³) como mínimo.

15 5. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3, donde el oxígeno prácticamente puro en la etapa (1) contiene 95 moles por ciento de O_2 y la corriente gaseosa de la etapa (4) contiene 90 moles por ciento de CH_4 o más y tiene un poder calorífico bruto de 920 BTU/SCF (8188 Kcal/m³) o más.

20 6. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 5, donde por lo menos una parte de la alimentación combustible hidrocarbonosa en la etapa (1) está constituida por una suspensión bombeable de un combustible hidrocarbonoso sólido seleccionado entre el carbono en partículas separado en la etapa (2), hulla y coque de petróleo, en mezcla con un líquido seleccionado entre combustibles hidrocarbonados líquidos y agua.

25 7. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 5, donde la alimentación combustible hidrocarbonosa de la etapa (1) es un hidrocarburo líquido seleccionado entre el grupo formado por destilados del petróleo, nafta,

30

1 gas-oil, combustible residual, crudo reducido, crudo completo, asfalto, alquitrán de hulla, aceite de pizarra y aceite de arenas alquitranosas y mezclas de los mismos.

5 8. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 7, donde el catalizador empleado en la etapa (3) es sensible al azufre y la etapa (2) incluye la separación del CO_2 , el H_2S y el COS de la corriente gaseosa del proceso de (1).

10 9. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 5, donde la alimentación combustible carbonosa de la etapa (1) es un combustible hidrocarbonoso sulfurado; la etapa (3) comprende la introducción de la corriente gaseosa de (2) en una zona de metanación que contiene un catalizador de metanación resistente al azufre para producir una corriente gaseosa rica en metano que puede contener adicionalmente COS y/o H_2S ; y la etapa (4) comprende el enfriamiento de la corriente gaseosa rica en metano de (3) y la separación de la misma de H_2O , CO_2 y H_2S .

15 20 10. Un procedimiento según la Reivindicación 9, donde el citado combustible hidrocarbonoso contiene alrededor de 1 a 7 % en peso de azufre y está seleccionado entre un combustible hidrocarbonado líquido, hulla y mezclas de los mismos.

25 11. Un procedimiento según las Reivindicaciones 9 o 10, donde el catalizador en la etapa (4) contiene, en % en peso: CoO , 3,2; MoO , 15,7 y Al_2O_3 , 81,1.

12. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4, donde la etapa (2) consiste en:

30 (2a) enfriar la corriente gaseosa del proceso de (1) a una temperatura comprendida aproximadamente entre 400 y

1 800°C (204 y 427°C) por intercambio indirecto de calor con
agua, produciendo así vapor de agua y

(2b) separar el carbón en partículas y el H₂O de la
corriente gaseosa del proceso de (2).

5 13. Un procedimiento según cualquiera de las Reivin-
dicaciones 1 a 12, que comprende la etapa adicional de sepa-
rar de la corriente gaseosa rica en metano de la etapa (4)
uno o más de los constituyentes Ar, N₂, H₂ y COS.

10 14. Un procedimiento según cualquiera de las Reivin-
dicaciones 1 a 13, donde la temperatura en la zona de metana-
ción en la etapa (3) está comprendida entre 400 y 700°F (204
y 371°C) aproximadamente.

15 15. 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 UN GAS RICO EN METANO.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de veintiuna pági-
na mecanografiadas.

20 Madrid, 23 diciembre 1.974
BERNARDO UNGRIA
p.p.



25

30