

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

19 ES	21	NUMERO	476,878	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION	16-Enero-1.979	

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES:	22 FECHA	23 PAIS
31 NUMERO		
P 28 06 568.1	16-2-78	R.F.A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C O 7 C	

64 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN GAS COMBUSTIBLE QUE CONTIENE METANO"

71 SOLICITANTE (S)
METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT (6539)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Reuterweg 14, 6000 Frankfurt am Main, República Federal Alemana

72 INVENTOR (ES)
Heinz Jockel, Dr. Friedrich W. Möller, Hans J. Renner y Hans Hölscher

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-70.776)

MCS/.

1 La invención se refiere a un procedimiento
para la producción de un gas combustible que contiene metano,
por reacción con vapor de agua de metanol evaporado, bajo
una presión de 10 a 50 bares, en al menos un reactor que
5 contiene un catalizador que contiene níquel, a temperaturas
de entrada de 300 a 500°C y temperaturas de salida del gas
producto de 500 a 700°C.

El empleo de metanol como único material de
partida para la producción de un gas de elevado poder calorífico
10 para cubrir el consumo de una central es problemático a causa
del elevado precio del metanol, aunque es en sí posible. Sin
embargo fundamentalmente el metanol es muy idóneo para la
producción de gas, porque puede ser transportado y almacenado
de un modo sencillo. Por consiguiente, en
15 una red de abastecimiento entra en consideración preferentemente
para cubrir las puntas de consumo, por ejemplo en invierno.

La invención se basa en la misión de llevar a cabo el procedimiento
mencionado al principio, del modo más sencillo posible, y por
20 consiguiente del modo más favorable en cuanto a los costos. Según
la invención esto se logra mezclando agua y metanol líquido en
la proporción en peso de desde 0,5 hasta 1,5, calentando y
evaporando la mezcla, e introduciéndola en el reactor como materia
prima.

25 La reacción catalítica de la mezcla de vapor de agua-metanol
en el reactor se realiza sin adición de oxígeno. De preferencia
se emplea un reactor que trabaja adiabáticamente, pero este reactor
puede tener también disposiciones de enfriamiento. Por ejemplo,
es posible introducir
30 primero la mezcla de materias primas en el reactor a lo largo

1 go de la zona de pared del mismo sin contacto con el cata-
lizador, y después hacerla cambiar de dirección en el reac-
tor y conducirla a través del lecho de catalizador. De este
modo la mezcla de materias primas evacúa al menos una parte
5 del calor que queda libre en la reacción catalítica.

El gas producto resultante contiene una pro-
porción de monóxido de carbono habitualmente inferior a 5%
en volumen, referido a gas seco. Después de refrigeración
suficiente y de separación de vapor de agua por condensa-
10 ción, el gas puede ser ya utilizado como gas-ciudad sin nin-
guna otra transformación de componentes gaseosos.

Para determinadas calidades de gas-ciudad,
con un poder calorífico superior de 4000 a 5000 kcal por
Nm³ (=metros cúbicos medidos en condiciones normales), el
15 procedimiento es realizado retirando el gas producto del
reactor con temperaturas de 580 a 700°C, enfriándolo, y se-
gún la densidad deseada del gas-ciudad, liberándolo parcial-
mente de dióxido de carbono. Si se quiere obtener un gas
con un contenido de metano superior a 90% en volumen (cal-
20 culado en estado seco), intercambiable con gas natural, el
gas producto caliente, procedente de la descomposición ca-
talítica de metanol, es enfriado a 250 hasta 350°C y hecho
reaccionar con vapor de agua sobre un material catalizador
que contiene níquel en al menos una etapa de metanización,
25 y el gas metanizado es liberado por lavado de dióxido de
carbono en exceso. Para la metanización se mantienen condi-
ciones del procedimiento conocidas de por sí.

Otra mejora considerable de la reacción ca-
talítica de metanol con vapor de agua se consigue por medio
30 de un tipo especial de catalizador. Este tipo de cataliza-

1 dor tiene un contenido de níquel de 25 a 50% en peso, y con-
 tiene adicionalmente cemento aluminoso fundido. El conteni-
 do de este cemento es de aproximadamente 5 hasta 40% en ne-
 5 so. Junto a estos componentes principales, el material so-
 porte del catalizador puede tener también además dióxido
 de zirconio y/o dióxido de titanio. Si en el catalizador es
 tá presente uno de los dos componentes oxídicos, su propor-
 ción es de al menos 5% en peso.

Una primera forma de realización de un cata-
 10 lizador ventajoso se describe seguidamente. Este catalizador
 contiene los compuestos $\text{Ni}_5\text{MgAl}_2\text{O}_9$ y ZrO_2 en la proporción
 en peso 13 : 1, y además de ello un cemento aluminoso fundi-
 do, que constituye un 30% del peso total de catalizador.

(Composición del cemento aluminoso fundido en tanto por cien-
 15 to en peso: 26,4 de CaO ; 71,9 de Al_2O_3 ; 0,2 de Fe_2O_3 ; 0,2
 de MgO ; 0,4 de Na_2O ; 0,07 de SiO_2 y trazas de K, Cr, Cu,
 Mn, Ni así como Pb). La preparación de esta primera forma
 de realización del catalizador ventajoso se realiza como
 sigue:

20 A la suspensión I se añade en el espacio de 15 minutos la
 solución II. La composición de la suspensión y de la solu-
 ción es la siguiente:

Suspensión I : 1250 g de carbonato sódico en 6 litros de
 agua con 37,5 g de ZrO_2

25 Solución II : 250 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 1280 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 690 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 6 litros de
 agua.

El precipitado de $\text{Ni}_5\text{Mg}(\text{OH})_{16} \cdot \text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ resultante se se-
 30 para por filtración sobre dióxido de zirconio, se lava has-

- 1 ta que esté libre de álcali, se seca durante 12 horas a 110°C,
y a continuación se calcina durante 4 horas a 400°C. La ma-
sa de calcinación obtenida de este modo contiene por consi-
5 guiente óxido de níquel y óxido de magnesio, óxido de alu-
minio y dióxido de zirconio como componentes de soporte,
350 g de la masa de calcinación se mezclan en seco con 150 g
de cemento aluminoso fundido, se mezclan con 60 g de agua,
y se comprime para formar tabletas de 3 x 3 mm, a continua-
ción se riega brevemente con agua, y para el fraguado com-
10 pleteo se conserva durante 6 días más en estado húmedo a
40°C en un sistema cerrado. Después de ello las tabletas al-
canzan una resistencia a la compresión frontal de 464 kg/cm²
y una densidad aparente de 1,57 kg/litro. El contenido de
níquel, referido al estado de óxido, es de 28,7% en peso.
15 Antes de su empleo el catalizador se reduce adicionalmente,
lo que puede realizarse con hidrógeno o con otros gases re-
ductores.

- Una segunda forma de realización de un cata-
lizador ventajoso contiene los compuestos $Ni_5MgAl_2O_9$, ZrO_2
20 y $\alpha-Al_2O_3$ en la proporción en peso 12:1:2 y además el
ya citado cemento aluminoso fundido. Este cemento constitu-
ye una proporción de 15% del peso total de catalizador. Es-
ta segunda forma de catalizador se prepara del modo siguien-
te:
25 Las soluciones I y II se reúnen continuamente en la sus-
pensión III a una temperatura de 60°C de modo que el valor
de pH de la solución no descienda por debajo de 8,5. La com-
posición de las soluciones y de la suspensión es la siguien-
te:
30 Solución I: 1250 g de carbonato sódico en 6 litros de

1 agua
 Solución II: 255 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 1280 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 690 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 6 litros de agua

5 Suspensión III: 43,2 g de dióxido de zirconio y 74,0 g de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en 3 litros de agua.

El precipitado resultante se separa por filtración, se lava, la torta de filtración se seca durante 12 horas a 110°C y a continuación se calcina durante 4 horas a 400°C . 425 g de la masa de calcinación así preparada se mezclan en seco con 75 g de cemento aluminoso fundido, se mezclan con 75 g de agua y se comprimen para formar tabletas de 3 x 3 mm. El catalizador terminado se riega brevemente con agua y después se seca durante 12 horas a 110°C . Después de ello el catalizador alcanza una resistencia a la compresión frontal de 453 kg/cm^2 y una densidad aparente de 1,52 kg/litro. El contenido de níquel, referido al estado de óxido, es de 30,3% en peso. Antes del empleo el catalizador se reduce adicionalmente.

20 Una tercera forma de realización de un catalizador ventajoso contiene los compuestos $\text{Ni}_6\text{Al}_2\text{O}_9$ y TiO_2 en la proporción en peso 7 : 2 y además cemento aluminoso fundido (20% del peso total de catalizador). La preparación se realiza del modo siguiente:

25 Primero se preparan las soluciones I y II así como la suspensión III. Sus componentes son los siguientes:

Solución I: 1909 g de carbonato sódico en 6 litros de agua

30 Solución II: 1745 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 750 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 6 litros de agua

1 Suspensión III: 57 g de TiO_2 en 3 litros de agua.

En la suspensión III se reúnen las soluciones I y II, a 60°C y un valor de pH no inferior a 8. El precipitado resultante se separa por filtración, se lava hasta que esté libre de
5 álcali, se seca a 110°C durante 12 horas y a continuación se calcina durante 4 horas a 400°C.

400 g de la masa de calcinación así preparada se mezclan en seco con 100 g de cemento aluminoso fundido, se mezclan con 150 g de agua y después se comprimen para formar tabletas
10 de 3 x 3 mm. Las tabletas se riegan brevemente con agua y se tratan durante 12 horas a 110°C. Después de ello el catalizador alcanza una resistencia a la compresión frontal de 463 kg/cm² y una densidad aparente de 1,53 kg/litro. El contenido de níquel, referido al estado de óxido, es de 41,3
15 % en peso. Sigue luego una reducción.

El dibujo muestra un ejemplo de circuito para el procedimiento.

El metanol a descomponer se aporta por la conducción 1 y se comprime por la bomba 2. El metanol se
20 mezcla con agua procedente de la conducción 3; el agua se aporta con ayuda de la bomba 4. La mezcla líquida de metanol y agua circula por la conducción 5 primeramente a un precalentador 6. Desde el precalentador 6 la mezcla lleva por la conducción 7 a un evaporador 8, y después por la con
25 ducción 9 a un calentador 10 calentado por combustión, en el que se realiza la evaporación restante y el sobrecalentamiento de la mezcla. Al calentador se aporta combustible, por ejemplo gas, aceite combustible o metanol, por la tubería 11.

30

La mezcla consistente en vapor de metanol

1 y vapor de agua, calentada a temperaturas de 300 a 500°C,
es introducida por la conducción 12 para la reacción cata-
lítica en el reactor 13. En el caso de una proporción en
5 peso de vapor de agua/metanol de aproximadamente 1,0 es ver-
tajoso llevar la temperatura de calentamiento de la mezcla
de reacción a como máximo 460°C, para evitar la formación
de hollín en el calentador 10 calentado por combustión. Por
un contenido algo más alto de vapor de agua puede reorimir-
se esta formación de hollín, y por consiguiente se hace po-
10 sible una temperatura de calentamiento algo mayor.

En el reactor 13 está dispuesto un material
catalizador granular, que contiene níquel, de preferencia
en un lecho sólido. Al pasar la mezcla de materias primas
a través de este catalizador se forma un gas producto, que
15 contiene sobre todo hidrógeno, metano y óxidos de carbono.
El gas producto abandona el reactor 13 por la conducción
14, y cede su calor sensible por etapas, primero en el eva-
porador 8, después en el precalentador 6, y finalmente en un
refrigerador por aire 15. En tal caso se separa por conden-
20 sación el vapor de agua, que es recogido en el separador 16
y conducido a un depósito de reserva 17. Si el condensado
procedente del separador 16 no puede cubrir por completo el
consumo de agua para la producción de la mezcla metanol-agua,
al depósito 17 se conduce además agua de alimentación a
25 través de la conducción 18. Como ya se ha indicado, por la
conducción 3 se retira agua del depósito 17 con ayuda de la
bomba 4. El gas producto está a disposición en la conduc-
ción 19.

En caso necesario en la conducción 5 se pue-
30 de insertar además un filtro de sustancias sólidas, con lo

1 que se retienen las sustancias sólidas de la mezcla, que proceden del condensado del separador 16. En el dibujo no se considera este filtro de sustancias sólidas.

Ejemplo :

5 En una realización del procedimiento correspondiente al dibujo, se mezclan por hora, bajo una presión de 25 bares, 1000 kg de metanol procedente de la conducción 1 y 1000 kg de agua procedente de la conducción 3, en el precalentador 6 se calientan a 185°C, en el evaporador 8 se calientan a 10 190°C y en el calentador 10, calentado por combustión, se llevan a una temperatura de 450°C.

El reactor 13 contiene 1 m³ de un material catalizador granular, con un tamaño de granos de 5 mm. Por la conducción 14 sale del reactor 13 un gas producto en una 15 cantidad de 2208 Nm³/h, con una temperatura de 620°C y la composición siguiente:

	CO ₂	=	12,8 % en volumen
	CO	=	2,3 " " "
	H ₂	=	26,0 " " "
20	CH ₄	=	16,6 " " "
	H ₂ O	=	42,3 " " "

Este gas producto se enfría en el evaporador 8, en el precalentador 6 y finalmente en el refrigerador de aire 15 hasta 40°C. Por hora resultan en el separador 16 25 aproximadamente 1100 kg de condensado, que son introducidos en el depósito 17. El gas producto en la conducción 19 posee un poder calorífico superior (índice de combustión) de 17600 kJ/Nm³, tiene una presión de 12 bares, y puede ser empleado directamente como gas ciudad.

30

1

REIVINDICACIONES

5

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

10

1ª.- Procedimiento para la producción de un gas combustible que contiene metano, por reacción con vapor de agua de metanol evaporado, bajo una presión de 10 a 50 bares, en al menos un reactor que contiene un catalizador que contiene níquel, a temperaturas de entrada de 300 a 500°C y temperaturas de salida del gas producto de 500 a 700°C, caracterizado porque se mezclan agua y metanol líquido en una proporción en peso desde 0,5 hasta 1,5, y la mezcla se calienta, se evapora y se introduce en el reactor como materia prima.

20

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el gas producto es enfriado, y el condensado formado en tal caso es empleado para la producción de la mezcla de agua y metanol líquido.

25

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado porque el catalizador tiene un contenido de níquel de 25 a 50% en peso, al menos 5% en peso de cemento aluminoso fundido, y al menos 5% en peso de dióxido de zirconio o dióxido de titanio.

30

4ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN GAS COMBUSTIBLE QUE CONTIENE METANO".

08019

1

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

5

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

Madrid, 16.ENE.1979

P.A.

Fernando de Elizaburu
Per Poder.

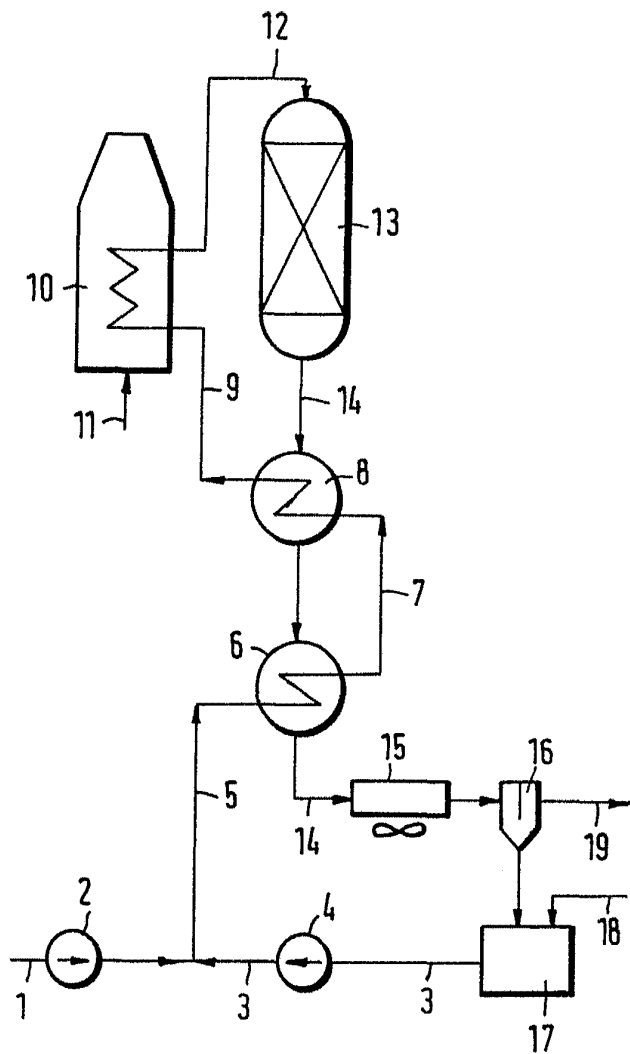
10

15

20

25

30



Fernando de E. ...
Per ...