



ESPAÑA

10 ES	11 21	478270	10 A1
22		FECHA DE PRESENTACION	
		2-3-79	

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

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 28 09 447.5	4 marzo 1.978	Alemania
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C9/04	
64 TITULO DE LA INVENCION		
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN GAS DE CALEFACCION.		
71 SOLICITANTE (S)		
METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Reuterweg 14, 6000 FRANKFURT AM MAIN, Alemania Federal		
72 INVENTOR (ES)		
Heinz JOCKEL, Friedrich Wilhelm MOLLER Hans Joachim RENNER, Gerd SIEBERT todos ellos de nacionalidad alemana		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

1 El invento se refiere a un procedimiento para
la producción de un gas de calefacción de la calidad del
gas de ciudad, con un valor calorífico de menos de 18.000
5 kJ/Nm^3 (4300 kcal/Nm^3), mediante reacción catalítica de
metanol con vapor de agua, bajo una presión comprendida
en la gama de aproximadamente 10 a 50 bar.

El empleo de metanol como único material de
partida para la producción de gas de ciudad es posible
para cubrir una carga de base, a pesar de los altos cos-
tes del metanol. El metanol es bien apropiado para la pro-
10 ducción de gas, ya que puede ser transportado y almacenado
de manera sencilla. En un sistema de aprovisionamiento de
gas es considerado por lo tanto con preferencia para cu-
brir la demanda de punta, por ejemplo, en el invierno.

15 Si se hace reaccionar metanol catalíticamente con
vapor de agua en catalizadores de níquel para obtener un
gas rico en poder calorífico con un contenido considera-
ble de metano, el valor calorífico de este gas es usual-
mente de unas 4300 Kcal/Nm^3 , o superior. Si se pide enton-
ces un gas de ciudad con un valor calorífico inferior a
20 4300 kcal/Nm^3 (18.000 kJ/Nm^3), hay que agregar gases dilu-
yentes, por ejemplo, CO_2 ó N_2 , procedentes de fuentes aje-
nas. Para la empresa suministradora de gas puede llevar
ésto inherente costes considerables y desproporcionadamen-
te altos con relación al resultado. Es perjudicial además
que la adición de gases inertes, tales como CO_2 ó N_2 , tie-
25 ne como consecuencia una elevación indeseable de la densi-
dad del gas de ciudad.

30 El invento se ha propuesto poner en práctica el
procedimiento mencionado al principio de tal modo que, sin

1 necesidad de fuentes de gas ajenas, se produzca la calidad
deseada de gas de ciudad de manera sencilla en cuanto a
técnica de procedimiento. La solución del problema consis-
5 te, de acuerdo con el invento, en que una mezcla de parti-
da, que contiene vapor de agua y metanol en una propor-
ción en peso de aproximadamente 0,5 a 1,5 es hecha pasar
en 80 a 95% a través de una primera zona de reacción, a
temperaturas de 300 hasta 700°C, zona que contiene un cata-
lizador de níquel con 25 a 50% en peso de níquel como com-
10 ponente activo, mientras que el resto de la mezcla de par-
tida, junto con el gas producido en la primera zona de reac-
ción, es hecho pasar por una segunda zona de reacción, a
temperaturas de 200 a 400° C, que contiene un catalizador
de cobre con 40 a 70% en peso de cobre.

15 En la segunda zona de reacción se desarrollan ba-
jo la acción del catalizador de cobre sustancialmente las
reacciones siguientes:



20 El gas producido que abandona la segunda zona de
reacción tiene un valor calorífico por Nm³ algo inferior
que el gas producido en la primera zona de reacción, lo que
se debe sobre todo a la reacción selectiva del metanol con
25 el vapor de agua, produciéndose hidrógeno y anhídrido car-
bónico. Como la composición del gas no se modifica en la
segunda zona de reacción nada más que suavemente, se puede
ajustar de manera muy exacta el valor calorífico deseado
para el gas de ciudad.

30 Es conveniente que al menos la parte de la mezcla

1. de partida que ha de ser hecha pasar por la primera zona
de reacción y consistente en agua y metanol, sea mezclada
en frío y calentada a unos 300 a 500° C mediante intercam-
bio de calor, antes de ser conducida a la primera zona de
5 reacción. Debido a que la mezcla de partida se obtiene a
base de los componentes todavía líquidos, resulta un mane-
jo más sencillo en el calentamiento siguiente y la intro-
ducción en la reacción catalítica. El resto de la mezcla
de partida, que es hecho pasar únicamente por la segunda
10 zona de reacción, puede ser tomado de la mezcla caldeada
a unos 300 a 500° C. No obstante es posible también no ca-
lentar esta restantes mezcla de partida, e inyectarla en
frío en el gas producido en la primera zona de reacción,
para obtener de este modo la mezcla que ha de ser cargada
15 en la segunda zona de reacción.

Es conveniente que el gas producido en la
primera zona de reacción sea enfriado hasta temperaturas
de unos 250 a 350° C, antes de que se mezcle con el resto
de la mezcla de partida. Las temperaturas de enfriamiento
20 pueden ser elegidas más altas, si el resto de la mezcla
de partida se agrega en estado líquido, quitando con ello
al gas algo del calor de evaporación.

Para la reacción en la primera zona de reac-
ción se pueden emplear catalizadores de níquel, en sí co-
25 nocidos, para la transformación allí pretendida.

Una mejora de la reacción catalítica de meta-
nol con vapor de agua se consigue por medio de un tipo
especial de catalizador. Este tipo de catalizador tiene un
30 contenido de níquel de 25 a 50% en peso, y contiene adicio-
nalmente cemento aluminoso fundido. El contenido de dicho

1 cemento oscila entre 5 y 40% en peso. Además de estos compo-
nentes principales, el substrato del catalizador puede es-
tar dotado también todavía de dióxido de circonio y/o
dióxido de titanio. Si existe uno de los dos componentes
5 oxídicos en el catalizador, asciende su parte a por lo me-
nos 5% en peso.

Una primera forma de realización de un cataliza-
dor de níquel ventajoso se describe a continuación. Este ca-
talizador contiene los compuestos $Ni_5MgAl_2O_9$ y ZrO_2 en una
10 proporción en peso de 13 : 1, y además un cemento alumino-
so fundido, que representa 30% del peso total del cataliza-
dor (composición del cemento aluminoso fundido en % en pe-
so: 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 vestigios de K, Cr, Cu, Mn, Ni,
15 así como de Pb). La obtención de esta primera forma de rea-
lización del catalizador ventajoso, tiene lugar de la mane-
ra siguiente:

A la suspensión I se le agrega en el transcurso de 15 minu-
tos la solución II. La composición de la suspensión y, res-
pectivamente, de la solución es la siguiente:

20 Suspensión I: 1250 g de sosa en 6 l de agua con 37,5
g de ZrO_2 ;

Solución II : 250 g de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
1280 g de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
690 g de $Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ en 6 l de agua.

25 El precipitado producido se filtra, se lava deján-
dolo libre de álcalis, se seca durante 12 horas a $110^\circ C$,
y a continuación se calcina durante 4 horas a $400^\circ C$. La ma-
sa calcinada así obtenida contiene por consiguiente óxido
de níquel y óxido de magnesio, óxido de aluminio y dióxido
30 de circonio como componentes del substrato. 350g de la masa
calcinada se mezclan en seco con 150 g de cemento aluminoso

1 fundido, se mezclan con 60 g de agua, se prensan en forma
de tabletas de 5 x 5 mm, a continuación se remojan breve-
mente y, para terminar de fraguar, se conservan todavía du-
rante 6 días en estado húmedo a 40°C en un sistema cerrado.
5 Después de ésto adquieren las tabletas una resistencia a
la presión frontal de 464 kg/cm² y un peso aparente de
1,57 kg/litro. El contenido de níquel, con relación al es-
tado oxidico, es de 28,7 % en peso. Antes de ser utilizado
el catalizador se reduce todavía, lo que puede realizarse
10 con hidrógeno u otros gases reductores.

Una segunda forma de realización de un cata-
lizador de níquel bien apropiado contiene los compuestos
Ni₅MgAl₂O₉, ZrO₂ y α -Al₂O₃ en la proporción en peso de
12 : 1 : 2, y además el cemento aluminoso fundido que ya
15 ha sido explicado. Este cemento representa 15% del peso to-
tal del catalizador. Esta segunda forma de catalizador se
obtiene de la manera siguiente:

Las soluciones I y II se juntan a una tem-
peratura de 60° C de manera continua en la suspensión III,
20 de tal modo que el valor pH de la solución no descienda
hasta por debajo de 8,5. La composición de las soluciones
y, respectivamente, de la suspensión es la siguiente:

Solución I : 1250 g de sosa en 6 l de agua;
solución II: 255 g de Mg(NO₃)₂ · 6H₂O
25 1280 g de Ni(NO₃)₂ · 6H₂O
690 g de Al(NO₃)₂ · 6H₂O en 6 l de agua;
suspensión III: 43,2 g de dióxido de circonio y 74,0 g
de α -Al₂O₃ en 3 l de agua.

El precipitado producido se filtra, se lava
30 y la torta de filtración se seca durante 12 horas a 110°C,

1 y a continuación se calcina durante 4 horas a 400°C.

400 g de la masa calcinada así obtenida se mezclan en seco con 100 g de cemento aluminoso fundido, se remueven en 150 g de agua, y seguidamente se prensan formando
5 tabletas de 3 x 3 mm. Las tabletas se remojan brevemente, y se tratan durante 12 horas a 110° C. A continuación alcanza el catalizador una resistencia a la presión frontal de 463 kp/cm² y un peso aparente de 1,53 kg/litro. El contenido de níquel, con relación al estado oxidico, es de 41,3 %
10 en peso. Sigue a continuación una reducción.

El catalizador de cobre que debe emplearse para la segunda zona de reacción, es un catalizador de precipitación, al que le han sido agregados óxido de cinc y óxido de vanadio en calidad de promotores y estabilizadores. Es ventajoso utilizar un catalizador de cobre, que contenga todavía al menos 10% en peso de cinc. Tal catalizador de cobre se puede obtener, por ejemplo, de la manera siguiente:

Se disuelven 1450 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y 890 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 18 l de agua, así como 140 g de $\text{NaVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y 900 g de Na_2CO_3 , también en 18 l de agua. Las dos soluciones se calientan a 80 hasta 90° C, y la solución de nitrato se incorpora luego, agitando vigorosamente, a la solución de sosa-vanadato. El precipitado producido se separa mediante filtrado a la trompa, se lava con un total de
20 100 l de agua caliente, se seca a 110° C, después se calcina durante 5 horas a 300° C y, agregando 2 % de grafito, se prensa en forma de tabletas de 4 x 4 mm. Después de reducidos los óxidos, este catalizador contiene aproximadamente 60 % en peso de cobre, aproximadamente 30 % en peso
25 30 de cinc y aproximadamente 10 % en peso de vanadio. Por lo

1 general, el contenido de vanadio puede oscilar entre 5 y 20 % en peso.

Un ejemplo para la conducción del proceso será explicado a continuación con ayuda del dibujo.

5 Una mezcla líquida de metanol y agua fluye en la conducción 1 a través de un intercambiador de calor 2, y después a través de otro intercambiador de calor 3. La mezcla caldeada es conducida en la conducción 4 a un calentador 5 encendido, al que abandona en forma de gas a través de la conducción 6. 80 a 95 % de esta mezcla de partida evaporada son cargados a través de la conducción 7 en el reactor 8. El reactor contiene un relleno desordenado de un catalizador de níquel con 25 a 50 % en peso de níquel en calidad de componente activo. Como consecuencia de la reacción de la mezcla vaporosa de metanol y vapor de agua a lo largo de este catalizador, se produce un gas que contiene metano, óxidos de carbono e hidrógeno, así como también vapor de agua. Si el reactor es hecho funcionar por vía adiabática, tiene el gas producido en la conducción 9 una temperatura más alta que la mezcla a su entrada en el reactor 8.

15 El gas producido que circula por la conducción 9 cede parte de su calor en el intercambiador de calor 3, al que abandona a través de la conducción 10 con una temperatura de unos 250 a 350° C. A este gas producido se le agrega el resto de la mezcla de partida, que es aportado por la conducción 11. La reacción de esta mezcla tiene lugar en el reactor 12, que contiene un catalizador de cobre con aproximadamente 40 a 70 % en peso de cobre. También aquí puede estar dispuesto el catalizador de cobre en el

20

25

30

1 lecho fijo.

5 El gas de ciudad de la calidad deseada abandona el reactor 12 a través de la conducción 13, y es enfriado con ayuda del intercambiador de calor 2. Otro enfriamiento y secado en sí conocido del gas pueden seguir a continuación, si bien ésto no ha sido representado en el dibujo.

Ejemplo :

10 En una instalación de ensayo correspondiente al dibujo se mezclan a la hora 10 kg de metanol con 10 kg de agua, precalentándose y evaporándose a una presión de 30 bar en los intercambiadores de calor 2 y 3. La mezcla de la reacción se recalienta a 300° C en el recalentador 5, y después se divide en dos corrientes de material.
15 90 % de la mezcla de la reacción se hacen reaccionar en un reactor de cuba, hecho funcionar por vía adiabática, a lo largo de un catalizador de níquel. Este catalizador contiene los componentes siguientes:

20	NiO	:	36,9 % en peso (correspondiente a 29,0 % en peso de Ni)
	Al ₂ O ₃	:	27,2 % en peso
	MgO	:	4,0 % en peso
	CaO	:	6,3 % en peso
25	ZrO ₂	:	3,9 % en peso
			21,7 % en peso de pérdida por calcinación.

Este catalizador se activa antes de ser utilizado, y para este fin se hace pasar a la forma metálica a temperatura elevada, en atmósfera reductora.

30 Debido al calor de la reacción se calienta

1 la capa de catalizador a 600° C. Se producen 22,6 m³/hora de gas húmedo de la composición siguiente:

5

CO₂ : 23,0 % en volumen
CO : 2,7 % en volumen
H₂ : 37,0 % en volumen
CH₄ : 37,3 % en volumen

Contenido de H₂O: 1,26 m³ por m³ de gas seco
Poder calorífico: 4.755 kcal (= 19.900 kJ)
por m³ de gas seco.

10 El gas producido se enfría en el intercambiador de calor 3 hasta 290° C. A este gas enfriado se le agregan los 2,0 kg/hora restantes, que no han reaccionado todavía de la mezcla de metanol y vapor de agua a través de la conducción 11, y la mezcla de la reacción es llevada al reactor 12.

15 La reacción en el reactor 12, de funcionamiento adiabático, tiene lugar a lo largo del catalizador de cobre, que consiste en los componentes siguientes:

20

CuO : 52,8 % en peso
ZnO : 26,4 % en peso
V₂O₅ : 8,8 % en peso

Pérdida por calcinación: 12,0 % en peso.

25 Este catalizador se activa antes de ser utilizado, para cuyo fin se hace pasar a la forma metálica a temperatura elevada, en atmósfera reductora.

30 Se generan a la hora 26,0 m³ de gas húmedo, de la composición siguiente:

CO₂ : 24,9 % en volumen
CO : 0,2 % en volumen
H₂ : 46,3 % en volumen

1 CH₄ : 28,6 % en volumen
Contenido de H₂O: 0,99 m³ de gas seco.

5 Debido a la reacción endotérmica de disociación del metanol, la temperatura de salida del gas en la conducción 13 es de 260° C.

El gas de ciudad así producido, con un poder calorífico de 4136 kcal (17.310 kJ) por m³ de gas seco, se deja enfriar hasta temperatura ambiente, y eventualmente se seca todavía.

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

REIVINDICACIONES

15 1. Un procedimiento para la producción de un gas de calefacción de la calidad del gas de ciudad, con un valor calorífico de menos de 4300 kcal/Nm³ (18.000 kJ/Nm³), mediante reacción catalítica de metanol con vapor de agua, bajo una presión comprendida en la gama de aproximadamente 10 a 50 bar; caracterizado porque una mezcla de partida, que contiene vapor de agua y metanol en una proporción en peso de aproximadamente 0,5 a 1,5, es hecha pasar en 80 a 20 95 % por una primera zona de reacción, a temperaturas de 300 a 700° C, zona que contiene un catalizador de níquel con 25 a 50 % en peso de níquel como componente activo, mientras que el resto de la mezcla de partida, junto con el 25 gas producido en la primera zona de reacción, es hecho pasar por una segunda zona de reacción, a temperaturas de 200 a 400° C, que contiene un catalizador de cobre con 40 a 70 % en peso de cobre.

30 2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque por lo menos la parte de

1 la mezcla de partida que ha de ser hecha pasar por la pri-
mera zona de reacción, se mezcla a partir de los componen-
tes frios metanol y agua, calentándose mediante intercam-
5 bio de calor hasta unos 300 a 500° C, antes de ser intro-
ducida en la primera zona de reacción.

3. Un procedimiento de acuerdo con las rei-
vindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el gas producido
en la primera zona de reacción se enfría hasta temperatu-
ras de unos 250 a 350° C, antes de ser mezclado con el res-
10 to de la mezcla de partida.

4. Un procedimiento de acuerdo con la rei-
vindicación 1 ó una cualquiera de las siguientes, caracte-
rizado porque el catalizador de níquel de la primera zona
de reacción contiene al menos 5 % en peso de cemento alumi-
15 noso fundido, y por lo menos 5 % en peso de dióxido de cir-
conio o de dióxido de titanio.

5. Un procedimiento de acuerdo con la rei-
vindicación 1 ó una cualquiera de las siguientes, caracte-
rizado porque el catalizador de cobre de la segunda zona
de reacción contiene por lo menos 10 % en peso de cinc.
20

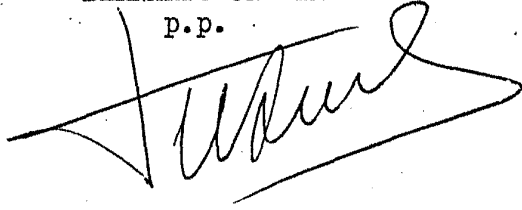
6. Se reivindica por último como objeto so-
bre el que ha de recaer la Patente de Invención que se so-
licita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN GAS DE
25 CALEFACCION.

1 Todo conforme queda descrito y reivindicado en
la presente memoria descriptiva que consta de trece páginas
mecanografiadas y dibujos adjuntos.

5 Madrid 2 marzo 1.979

BERNARDO UNGRIA

P.P.

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'Bernardo Ungria', is written over the typed name and 'P.P.'.

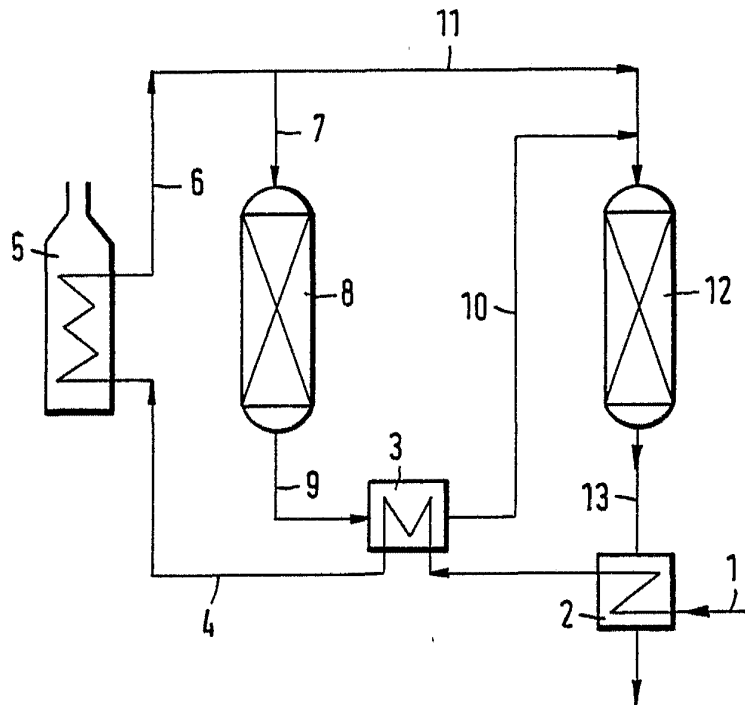
10

15

20

25

30



ESCALA VARIABLE
Madrid 2 marzo 1.979
BERNARDO UNGRIA
P.P.