



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 114 447**

② Número de solicitud: **9501575**

⑤ Int. Cl.⁶: **C01B 3/40**

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **02.08.95**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **16.05.98**

⑭ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
16.05.98

⑰ Solicitante/s: **ENAGAS, S.A.**
Avda. de América, 38
28002 Madrid, ES

⑱ Inventor/es: **Gómez Martín, Juan Pedro;**
Vic Bellón, Sebastián;
Jiménez Mateos, José Miguel;
Franco Garrido, María José;
Terreros Ceballos, Pilar;
Peña Jiménez, Miguel;
García Fierro, José Luis y
Lezaun Navarro, Javier

⑳ Agente: **García Cabrerizo, Francisco**

㉔ Título: **Un método para la oxidación selectiva de metano a gas de síntesis.**

㉖ Resumen:

Un método para la oxidación selectiva de metano a gas de síntesis.

Se presenta un proceso para producir gas de síntesis por oxidación parcial de metano, con una relación molar de hidrocarburo a un agente oxidante más elevada que la estequiométrica para producir la combustión del hidrocarburo, sobre un lecho catalítico constituido por un catalizador basado en níquel. La corriente gaseosa en el reactor es descendente y los productos de la reacción se retiran de forma continua.

ES 2 114 447 A1

DESCRIPCION

Un método para la oxidación selectiva de metano a gas de síntesis.

5 **Campo técnico de la invención**

Esta invención describe la producción de gas de síntesis a partir de metano. En particular, esta invención describe la obtención de un gas que contiene hidrógeno mediante un proceso que consiste en la oxidación parcial catalítica de metano con un oxidante que contiene oxígeno y/o dióxido de carbono para producir hidrógeno y monóxido de carbono.

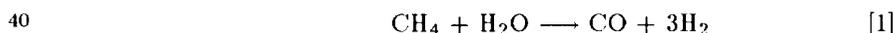
Estado de la técnica

El gas natural es una fuente de energía fósil muy abundantemente en la que el metano es el componente mayoritario. Una parte importante de las reservas conocidas de gas natural se encuentra en regiones alejadas de difícil acceso. La distribución del gas natural desde muchos de los yacimientos conocidos hasta usuarios potenciales por medio de gasoductos no es económicamente factible. La conversión indirecta del metano a metanol por reformado con vapor para producir gas de síntesis en una primera etapa, seguida de la síntesis catalítica de metanol es una alternativa utilizada en la industria a lo largo de varias décadas. El proceso Mobil, desarrollado en la última década, proporciona un medio efectivo para convertir catalíticamente metanol en gasolina, tal como se describe en la patente US 3.894.107.

Como es bien conocido en el arte, el gas de síntesis en una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno molecular, con una proporción molar de hidrógeno a monóxido típicamente en el rango 1:3 a 3:1. El gas de síntesis se usa igualmente para fabricar alcoholes, olefinas y parafinas ligeras mediante el proceso de síntesis conocido como síntesis Fischer -Tropsch. El gas de síntesis no se utiliza como materia prima sino que se produce "in situ" para posterior procesado. Otro uso del gas de síntesis consiste en la producción de parafinas de elevado peso molecular que pueden someterse a un proceso de hidrocracking para producir keroseno de elevada calidad y diesel limpio con un elevado índice de cetano.

Los métodos de producción de gas de síntesis a partir del gas natural pueden resumirse en los siguientes: (i) los basados en el reformado con vapor de agua a elevada temperatura, (ii) los que utilizan la oxidación parcial del metano con oxígeno por medios catalíticos y no catalíticos y (iii) los que utilizan un ciclo combinado de reformado consistente en un paso de oxidación con vapor de agua y otro de oxidación parcial con oxígeno.

El método más extendido para transformar el gas natural (metano) en gas de síntesis ha sido el reformado con vapor "steam reforming", el cual tiene lugar conforme a la reacción:

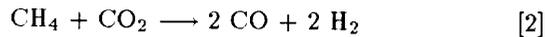


En este proceso, el metano reacciona con vapor de agua en presencia de un catalizador, usualmente a temperatura entre 600 y 1000°C, para producir monóxido de carbono e hidrógeno. El reformado del metano con vapor es un proceso muy costoso, tanto por el reformador de vapor en sí como por la energía que debe suministrarse para vencer la endotermicidad de la reacción.

Algunas veces el aire o el oxígeno se utilizan en la reacción de reformado para proporcionar energía mediante la oxidación parcial de hidrocarburos. El reformado con oxígeno o aire se realiza en una segunda etapa para reducir el contenido de metano que no ha reaccionado hasta niveles inferiores al uno por ciento en volumen. A la salida de reforma de vapor primario, el metano no reaccionado se oxida alimentando aire u oxígeno, donde se recupera el calor proporcionado por la combustión del metano, hidrógeno y monóxido de carbono.

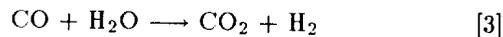
El gas de síntesis puede producirse también en un reactor de autotérmico incorporando aire como oxidante. El calor de reacción endotérmico del proceso de reformado se compensa con el calor exotérmico de las reacciones de combustión de metano, hidrógeno y monóxido de carbono. Este reactor autotérmico contiene dos lechos, el primero aporta la energía térmica suficiente para que el reformado con vapor pueda operar en el segundo lecho. El reformado autotérmico tiene lugar a velocidades especiales del orden de 8000 h⁻¹ a 12.000 h⁻¹. La desventaja de la producción de hidrógeno mediante el reformado autotérmico reside en el consumo de una parte del hidrógeno producido para proporcionar una temperatura suficientemente elevada del reformador de vapor.

Otro método de obtener gas de síntesis es el reformado del metano con dióxido de carbono. La termodinámica de la reacción indica que se trata de un proceso altamente endotérmico, factible a temperaturas por encima de 650°C. Además del proceso endotérmico, la reacción [2] indica que se obtiene una relación molar de hidrógeno a monóxido de carbono igual a 1. Aún con estas desventajas de pobre eficiencia y elevada temperatura representa una alternativa para convertir el dióxido de carbono en gas de síntesis.

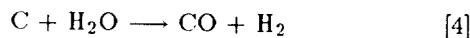


Los procedimientos anteriores de producir gas de síntesis presentan los inconvenientes de requerir velocidades de alimentación de reactantes bajas, volúmenes grandes de catalizadores costosos, uso de reactores e instalaciones de gran tamaño y energías elevadas para hacer operativo el proceso. La oxidación parcial de hidrocarburos es una alternativa al reformado con vapor que viene a paliar las desventajas anteriores. Una buena parte de los procesos de oxidación parcial comerciales son no catalíticos. Estos procesos no catalíticos son bastante ineficientes ya que operan a temperaturas por encima de 1200°C y requieren cantidades elevadas de oxígeno. La relación oxígeno a carbono requerida en un proceso de oxidación parcial no catalítica está próxima a 1:1.

Las patentes US 3,890,113, US 3,927,998, US 4,390,347 y GB 2,187,751 describen procedimientos de producción de gas de síntesis por oxidación parcial no catalítica de hidrocarburos con oxígeno, aire o vapor de agua a temperaturas usualmente por encima de 950°C y presiones que oscilan entre 1 y 23 bar. La relación molar de hidrógeno a monóxido de carbono a la salida del reactor se aumenta mediante la reacción del gas de agua.



Una transformación más eficiente del hidrocarburo en gas de síntesis puede lograrse por medio de un catalizador. El requerimiento esencial del proceso catalítico es que el contenido de oxígeno sea insuficiente para producir la combustión del hidrocarburo. En estas condiciones se deposita carbón. Los depósitos de carbón pueden evitarse usando catalizadores de metales nobles e introduciendo simultáneamente vapor de agua en la alimentación conforme a la reacción:



Para obtener niveles aceptables de conversión por medio del proceso de oxidación parcial de metano se hace necesario utilizar velocidades especiales por debajo de 12.000 h⁻¹. La patente US 4,522,894 describe el proceso de producción de hidrógeno para ser utilizado en una célula de combustible. El proceso consiste en la oxidación del hidrocarburo con oxígeno en presencia de vapor de agua en un reformador autotérmico con dos zonas catalíticas, utilizando velocidades especiales entre 1960 h⁻¹ y 18.000 h⁻¹. Como consecuencia de estas velocidades espaciales bajas, el volumen del reactor catalítico de oxidación parcial es demasiado elevado para poder alcanzar la producción requerida en procesos comerciales.

La patente GB 85/00141 describe un proceso de producción de gas de síntesis e hidrocarburos de cadena larga alimentando un hidrocarburo saturado y oxígeno en una relación hidrocarburo a oxígeno más elevada que la estequiométrica para producir la oxidación completa. El proceso se realiza sobre un lecho constituido por materiales inertes depositado en un reactor vertical. El flujo de la mezcla de hidrocarburo y oxígeno es ascendente y su velocidad lineal es tal que mantiene el lecho fluidizado o incluso produce un chorro a la salida del lecho que arrastra parte del material inerte pero cae de nuevo sobre el propio lecho. El hidrocarburo y el oxígeno reaccionan a elevada temperatura en el lecho y los productos de reacción se retiran a la salida.

Una alternativa de producción de hidrógeno, que resulta eficiente en términos de energía y que emplea un reactor catalítico de volumen relativamente pequeño capaz de producir cantidades de hidrógeno aceptables comercialmente, se describe en la patente US 89/05369. Consiste en la producción de una mezcla gaseosa rica en hidrógeno mediante oxidación parcial catalítica del gas natural con oxígeno o aire, en presencia de vapor de agua, a temperaturas a las que se evita la formación de depósitos carbonosos. Los catalizadores utilizados tienen un área superficial geométrica de al menos 5 cm²/cm³ y un volumen tal que la velocidad espacial está comprendida entre 20.000 h⁻¹ y 500.000 h⁻¹. El monóxido de carbono que se genera simultáneamente en el proceso de oxidación parcial del gas natural se convierte a dióxido de carbono e hidrógeno en un segundo reformador, separando el dióxido de carbono de la mezcla gaseosa.

Basados en la información precedente se puede inferir que el papel de un catalizador en la reacción de oxidación parcial de metano es crítico. A ello se debe añadir el hecho de que la eficiencia del sistema catalítico, aún considerado como específico para la reacción de oxidación parcial de metano, depende en

una gran medida de las condiciones y de la forma de realizar la reacción de oxidación parcial. Finalmente, se dispone de un conocimiento muy limitado que pueda predecir qué condiciones experimentales a que forma de operación producen una conservación mayor de metano y una mejor selectividad de producción de hidrógeno, que confieren una mayor eficiencia al proceso.

5 Compendio de la invención

El objeto primario de esta invención es proporcionar un método de conversión del metano en gas de síntesis que reúna los requerimientos señalados y resuelva las dificultades planteadas en el estado de la técnica. Más concretamente, es objeto de la presente invención el proporcionar un método para convertir el metano en hidrógeno y monóxido de carbono con un nivel de conversión de metano elevado que proporcione selectividad y rendimiento de hidrógeno igualmente elevados. Otro objeto de la presente invención es proporcionar un catalizador con una composición optimizada para llevar a cabo la oxidación parcial del metano a una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono.

15 Conforme a esta invención, el metano puede convertirse en gas de síntesis siguiendo un procedimiento en el que una alimentación gaseosa que comprende metano y un gas oxidante que contiene oxígeno y/o dióxido de carbono se pone en contacto con un catalizador sólido compuesto de calcio, níquel y oxígeno bajo condiciones de oxidación parcial adecuadas para convertir de forma eficiente el metano en hidrógeno y monóxido de carbono.

Los catalizadores que realizan el método de la presente invención tienen una composición de forma genera $Ni_aCa_bAl_cO_x$ donde a es un número en el rango 0.0-1.0, preferentemente entre 0.15-0.25; b es un número en el rango 0.0-1.0, preferentemente entre 0.00-0.15; c es un número en el rango 0.0-1.0, preferentemente entre 0.65-0.85; y x es el número de oxígenos necesarios para completar los requerimientos de valencia de los otros elementos.

Descripción detallada de la invención

30 Conforme a la invención, la reacción de oxidación parcial de metano para producir hidrógeno y monóxido de carbono puede realizarse con una selectividad elevada a hidrógeno mediante reacción del metano con oxígeno y/o dióxido de carbono sobre un catalizador que consiste en óxidos de calcio, níquel y aluminio, en condiciones de oxidación parcial, adecuadas para producir gas de síntesis de forma eficiente en ausencia de fenómenos de desactivación al menos durante 48 horas en reacción. Otros productos minoritarios son agua y dióxido de carbono, y el metano no reaccionado puede realimentarse de nuevo para hacer más eficiente el proceso.

El catalizador de esta invención es un óxido compuesto de fórmula



a es un número en el rango 0.0-1.0, preferentemente entre 0.15-0.25

b es un número en el rango 0.0-1.0, preferentemente entre 0.00-0.15

45 c es un número en el rango 0.0-1.0, preferentemente entre 0.65-0.85

x es el número de oxígenos necesarios para completar los requerimientos de valencia de los otros elementos.

50 El catalizador preferido de esta invención es un óxido compuesto de fórmula $Ni_aCa_bAl_cO_x$ donde $a=0.24$, $b=0.02$, $c=0.74$ y x es el número de oxígenos necesarios para completar los requerimientos de valencia de los otros elementos.

55 Los catalizadores de la invención pueden ser preparados por impregnación, coprecipitación, complejación o por otros métodos conocidos en el arte. Generalmente se preparan solubilizando de forma completa en agua compuestos que contengan los metales usados en concentración minoritaria de manera conjunta, y adicionalmente esta disolución sobre un compuesto que contenga el metal mayoritario, que posteriormente se seca para eliminar los componentes volátiles, y se calcina a temperaturas comprendidas entre 600 y 1000°C, preferiblemente entre 700 y 850°C.

60 También pueden solubilizarse diferentes compuestos precursores añadiendo una cantidad estequiométrica de un agente complejante polihidroxilado orgánico que pueda complejar de forma cuantitativa

todos los cationes de la disolución. La disolución resultante puede evaporarse a sequedad y posteriormente calcinarse a temperaturas comprendidas entre 600 y 1000°C, y preferiblemente entre 700 y 850°C.

5 Otro método alternativo de preparación consiste en solubilizar las cantidades prefijadas de todos los componentes del catalizador y añadir la disolución resultante a una disolución reguladora, preparada por separado, de bicarbonato-ácido carbónico a 80°C hasta que la precipitación sea completa. El carbonato resultante se seca y posteriormente se calcina a temperaturas comprendidas entre 600 y 1000°C, y preferiblemente entre 700 y 850°C, (K. Vidyasagar, J. Gopalakrishnan, y C. Rado; Inorg. Chem. 1984, 23, 1206-1210).

10 Los diferentes métodos, descritos anteriormente para propósitos ilustrativos, no excluyen la posibilidad de utilizar otros métodos del arte. Como precursores de partida de los metales pueden utilizarse sales inorgánicas como nitratos, carbonatos, sulfatos o sales orgánicas como formiatos, acetatos, acetilacetatos y oxalatos. Pueden utilizarse incluso óxido e hidróxidos inorgánicos.

15 Las condiciones de secado y calcinación se seleccionan de forma que se obtengan propiedades físicas óptimas en el catalizador final, tales como área específica, tamaño de partícula, volumen medio de poro, resistencia a la atrición, etc. La forma física del catalizador puede seleccionarse también con las técnicas convencionales del arte, tales como bolas, extruidos, pastillas, o incluso soportando el catalizador activo
20 sinterizado. Los óxidos del tipo alúmina, zirconia, magnesia y zeolitas ultraestables pueden seleccionarse como soportes posibles, aunque éstos no son restrictivos.

El catalizador final resultante, obtenido tal como se ha descrito anteriormente, se coloca en la zona de reacción y se reduce previamente para formar la fase activa. La reducción se realiza haciendo pasar
25 a través del sistema de reacción una corriente de gas que contenga hidrógeno a 500°C durante 1 hora. Posteriormente, se purga con corriente de inerte durante 0.5 hora y finalmente se alimenta la mezcla reactante. La temperatura de la reacción de oxidación parcial está en el rango 600-1000°C, aunque el rango preferido es algo más restringido (700-850°C). El reactor opera en un rango de presiones de trabajo comprendido entre presión ambiente y 20 bar. Una ventaja importantísima se encuentra en la velocidad
30 especial (GHSV) de los reactantes que se encuentra comprenda entre 10^3 y 10^7 h⁻¹, aunque la preferida se encuentra entre $5 \cdot 10^5$ y $4 \cdot 10^6$ h⁻¹.

Conforme al procedimiento más extendido para llevar a cabo la reacción de oxidación parcial de metano a gas de síntesis, la reacción se realiza en un reactor de lecho fijo alimentando simultáneamente
35 metano y un oxidante gaseoso en flujo descendente. Como oxidante se usa oxígeno y/o dióxido de carbono, y una relación de metano a oxidante de al menos 1, preferiblemente entre 1 y 5. Dado que la reacción es muy exotérmica, es posible que se formen puntos calientes a lo largo del lecho catalítico. Este efecto se puede disminuir diluyendo el catalizador con otro sólido inerte, de manera que se disipe el calor de reacción más rápidamente. Para ilustrar el efecto de la dilución del catalizador se ha usado como
40 diluyente partículas de SiC del mismo tamaño que las del catalizador en proporciones SiC/catalizador comprendidas entre 0 y 10.

La presente invención es adecuada para la conversión de mezclas de gases que contengan cantidades significativas de metano, realizando su transformación a gas de síntesis. Dicha mezcla de gases debe
45 ser alimentada a un reactor de lecho fijo conjuntamente con una mezcla de gases que contenga oxígeno y/o dióxido de carbono con el fin de que se produzca la conversión oxidativa del metano al poner en contacto metano y un gas oxidante en presencia del catalizador en el que se ha realizado el tratamiento de activación mediante una reducción en corriente de gas que contenga hidrógeno a 500°C durante una
50 hora.

La mezcla de gases que contiene metano puede ser cualquiera que no contenga compuestos que interfieran la reacción. Preferentemente la proporción de metano debe estar comprendida entre 25 y 100 % molar. Mezclas adecuadas de gases incluyen el gas natural, el gas natural sintético (GNS) y productos
55 resultantes de la gasificación de carburos metálicos o de la digestión anaerobia de la biomasa. Entre los compuestos posibles presentes en la mezcla están hidrocarburos de cadena más larga (etano, propano, butanos, pentano), agua, monóxido de carbono, nitrógeno o gases inertes (argón, helio, neón).

La mezcla de gases que contiene los oxidantes puede ser cualquiera que no contenga compuestos que interfieren la reacción. Esta mezcla puede ser desde aire hasta gases que contengan un 100 % molar de
60 oxígeno o dióxido de carbono. Así es posible utilizar desde oxígeno o dióxido de carbono puros hasta mezclas diluidas con nitrógeno, monóxido de carbono, agua o gases inertes (argón, helio, neón).

Se ha encontrado que, conforme a la presente invención y mediante la reacción de una mezcla de metano y un gas oxidante sobre un catalizador constituido por níquel, calcio y aluminio bajo condiciones de operación adecuadas capaces de producir la transformación oxidativa eficaz, se obtiene una conversión mejorada del metano a hidrógeno con selectividades importantes, no detectándose desactivación del catalizador. Como subproductos se obtiene agua, dióxido de carbono y monóxido de carbono, resultando posible reciclar el metano sin transformar, así como transformar el monóxido de carbono producido como subproducto en hidrógeno mediante la reacción de gas de agua, de manera que se incrementa el rendimiento a hidrógeno.

10 Breve descripción de las tablas

Con el fin de ilustrar el proceso, se incluyen en los ejemplos de aplicación diferentes Tablas de datos de la actividad catalítica de los catalizadores seleccionados, en las condiciones de alimentación especificadas. Para entender el significado de los diferentes parámetros de la Tabla, se definen los siguientes términos.

15 Conversión de metano: porcentaje de átomos de carbono en la alimentación convertidos a otros productos. Selectividad de monóxido de carbono: porcentaje de átomos de carbono resultante de la conversión de metano a monóxido de carbono. Selectividad de hidrógeno: porcentaje de átomos de hidrógeno resultante de la conversión de metano a hidrógeno. Selectividad de dióxido de carbono: porcentaje de átomos de carbono resultante de la conversión de metano a dióxido de carbono.

20 Modos de realización de la invención

Los siguientes ejemplos, no limitativos, ilustran la presente invención. Al tratarse de un flujo de gases, el volumen de mililitros (ml_n) se refiere a condiciones normales de presión (1 atm.) y temperatura (273,15°):

Ejemplo 1

Este ejemplo describe la influencia de la composición del catalizador en la reacción de producción de hidrógeno. Para ello se han seleccionado cuatro composiciones de entre los diferentes catalizadores preparados para realizar la conversión oxidativa de metano. Su preparación se describen a continuación detalladamente.

Catalizador 1: $Ni_{0.25}Ca_{0.0}Al_{0.75}O_x$. Se disuelven 5.42 g de $Ni(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ en 50 ml de agua destilada. Esta disolución se añade sobre 5.85 g de $\alpha-Al_2O_3$ con un tamaño de partícula de 0.42-0.59 mm. Se elimina el disolvente en un rotavapor a 80°C. Se calcina a 800°C durante 2 horas, realizando una rampa de temperatura desde la ambiente a una velocidad de 2°/min.

Catalizador 2: $Ni_{0.20}Ca_{0.15}Al_{0.65}O_x$. Se disuelve 5.60 g de $Ni(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ y 3.33 g de $Ca(NO_3)_2$ hidratado en 50 ml de agua destilada. Esta disolución se añade sobre 6.04 g de $\alpha-Al_2O_3$ con un tamaño de partículas de 0.42-0.59 mm. Se elimina el disolvente en un rotavapor a 80°C. Se calcina a 800°C durante 2 horas, realizando una rampa de temperatura desde la ambiente a una velocidad de 2°/min.

Catalizador 3: $Ni_{0.23}Ca_{0.04}Al_{0.73}O_x$. Se disuelven 5.60 g de $Ni(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ y 0.71 g de $Ca(NO_3)_2$ hidratado en 50 ml de agua destilada. Esta disolución se añade sobre 6.04 g de $\alpha-Al_2O_3$ con un tamaño de partícula de 0.42-0.59 mm. Se elimina el disolvente en un rotavapor a 80°C. Se calcina a 800°C durante 2 horas, realizando una rampa de temperatura desde la ambiente a una velocidad de 2°/min.

Catalizador 4: $Ni_{0.15}Ca_{0.0}Al_{0.85}O_x$. Se disuelven 2.97 g de $Ni(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ en 50 ml de agua destilada. Esta disolución se añade sobre 6.00 g de $\alpha-Al_2O_3$ con un tamaño de partículas de 0.42-0.59 mm. Se elimina el disolvente en un rotavapor a 80°C. Se calcina a 800°C durante 2 horas, realizando una rampa de temperatura desde la ambiente a una velocidad de 2°/min.

Para llevar a cabo la reacción se cargan 30 mg de catalizador, (tamaño de partícula: 0.42-0.59 mm), en un reactor tubular de flujo continuo descendente y se reducen previamente para formar la fase activa. La reducción se realiza haciendo pasar a través del sistema de reacción una corriente consistente en una mezcla de nitrógeno/hidrógeno en relación 4/1 a 500°C durante 1 hora. Posteriormente, se purga 100 ml_n /min de nitrógeno durante 0,5 horas y finalmente se alimenta la mezcla gaseosa rectante: 164 ml_n /min de metano y 82 ml_n /min de oxígeno, y se procede a la medida de la reactividad a 700, 750 y 800°C de temperatura y presión ambiente. Estas condiciones representan un valor de GHSV de $5 \cdot 10^5 h^{-1}$, y una relación $CH_2/O_2 = 2$. En las Tablas 1 a 4 se presentan los datos de reactividad obtenidos.

ES 2 114 447 A1

TABLA 1
Catalizador 1

Temperatura	700°C	750°C	800°C
Conversión de Metano	78	85	87
Selectividad a H ₂	90	93	93
Selectividad a CO	88	97	97
Selectividad a CO ₂	8	4	3

TABLA 2
Catalizador 2

Temperatura	700°C	750°C	800°C
Conversión de Metano	68	69	71
Selectividad a H ₂	81	81	82
Selectividad a CO	92	93	94
Selectividad a CO ₂	8	7	6

TABLA 3
Catalizador 3

Temperatura	700°C	750°C	800°C
Conversión de Metano	78	77	77
Selectividad a H ₂	89	86	87
Selectividad a CO	95	96	96
Selectividad a CO ₂	5	4	4

TABLA 4
Catalizador 4

Temperatura	700°C	750°C	800°C
Conversión de Metano	81	82	86
Selectividad a H ₂	91	89	93
Selectividad a CO	95	96	97
Selectividad a CO ₂	5	4	3

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra el efecto de la dilución del catalizador en el lecho catalítico con un sólido inerte. Para ello se selecciona el catalizador CAT1 descrito en el Ejemplo 1. Se ha usado SiC como sólido inerte, con el mismo tamaño de partícula que el catalizador, y las condiciones para llevar a cabo la reacción son las mismas que las descritas en el Ejemplo 1, utilizando una temperatura de reacción de 750°C. Las relaciones volumétricas de SiC/catalizador son 0,5 y 10. En la Tabla 5 se presentan los resultados de reactividad correspondientes a este ejemplo.

10

TABLA 5

15

20

Relación CSi/Catalizador	0/1	5/1	10/1
Conversión de Metano	85	72	71
Selectividad a H ₂	93	86	85
Selectividad a CO	97	94	88
Selectividad a CO ₂	4	6	12

Ejemplo 3

25

Este ejemplo ilustra el efecto de la dilución con un gas inerte de la mezcla de gases reactantes. Para ello se selecciona el catalizador CAT1 del Ejemplo 1. Las condiciones de reacción son las mismas que en el Ejemplo 1, excepto en la carga de catalizador y flujo de gases: en este ejemplo se utilizan 5 mg de catalizador y un flujo de reactantes de 200 ml_n/min de metano y 100 ml_n/min de oxígeno, a una temperatura de 700°C. Los resultados se presentan en la Tabla 6.

30

TABLA 6

35

40

Flujo de nitrógeno (ml _n /min)	0	100
Conversión de metano	53	46
Selectividad de H ₂	80	78
Selectividad a CO	91	90
Selectividad a CO ₂	9	10

45

Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra la influencia de la velocidad espacial en la reacción de oxidación parcial de metano. Para ello se selecciona el catalizador CAT1 del Ejemplo 1, y se utilizan las mismas condiciones que en el Ejemplo 1 variando únicamente, para conseguir el GHSV adecuado, la carga de catalizador, entre 5 y 30 mg, el flujo de metano, entre 164 y 200 ml_n/min, y el flujo de oxígeno, entre 82 y 100 ml_n/min. Los resultados se presentan en la Tabla 7.

55

60

TABLA 7

GHSV (h^{-1})	$5 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^6$	$3.7 \cdot 10^6$
Conversión de metano	87	79	51	52
Selectividad de H_2	96	91	80	80
Selectividad a CO	96	95	92	91
Selectividad a CO_2	4	5	8	9

15 Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra la utilización de dióxido de carbono como oxidante en lugar de oxígeno. Para ello se selecciona el catalizador CAT1 del Ejemplo 1, y se utilizan condiciones de tratamiento similares a las del Ejemplo 1: en este caso se utiliza 1 g de catalizador y un flujo de reactantes de 25 ml_n/min de metano y 25 ml_n/min de dióxido de carbono, lo que significa una relación $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$ y un GHSV de $3 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$. Las temperaturas de reacción son 750, 800 y 780°C. En la Tabla 8 se presentan los resultados obtenidos.

TABLA 8

Temperatura	750°C	800°C	870°C
Conversión de metano	89	97	98
Conversión de CO_2	89	92	93
Selectividad a H_2	96	97	97
Selectividad a CO	100	100	100

Ejemplo 6

Este ejemplo ilustra la utilización de oxígeno y dióxido de carbono conjuntamente en la oxidación parcial de metano. Para ello se selecciona el catalizador CAT1 del Ejemplo 1, y se utilizan condiciones de tratamiento similares a las del Ejemplo 1: en este caso se utilizan 500 mg de catalizador y un flujo de reactantes de 25 ml_n/min de metano y 25 ml_n/min de gas oxidante (oxígeno + dióxido de carbono), utilizando relaciones de $\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{O}_2)$ de 1.00, 0.75 y 0.50. El GHSV es de $6 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$ y la temperatura de reacción es de 870°C. Los resultados se presentan en la Tabla 9.

TABLA 9

Relación $\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{O}_2)$	1.0	0.75	0.50
Relación molar $\text{CH}_4/(\text{CO}_2+\text{O}_2)$	1	1	1
Conversión de metano	98	100	100
Conversión de CO_2	97	84	57
Selectividad a H_2	98	94	88
Selectividad a CO	100	100	100

Ejemplo 7

Este ejemplo ilustra la influencia de la presión en la reacción de oxidación parcial de metano. Para ello se selecciona el catalizador CAT1 del Ejemplo 1, y se utilizan condiciones de tratamiento similares a las del Ejemplo 1: en este caso se utilizan 500 mg de catalizador con un flujo de metano de 140 ml_n/min y de oxígeno de 120 ml_n/min (GHSV=3 · 10⁴ h⁻¹) a una temperatura de 850°C. Se realiza a presión ambiente, 5 bar y 20 bar. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 10.

TABLA 10

10

Presión (bar)	P.A*	5	20
Conversión de metano	89	79	65
Selectividad de H ₂	91	85	79
Selectividad a CO	94	89	77
Selectividad a CO ₂	6	11	23

15

20

* P.A.: Presión atmosférica.

25

Mientras que los catalizadores específicos, las condiciones de operación y equipamiento empleados se han descrito con detalle, se reconoce que éstos y otras recetas o formulaciones específicas tienen fin ilustrativo y para acotar el mejor modo operativo, pero de ningún modo deben considerarse limitantes.

30

35

40

45

50

55

60

REIVINDICACIONES

1. Un método para la oxidación selectiva de metano a gas de síntesis, **caracterizado** por que consiste en poner en contacto un gas que contiene metano y un gas que contiene oxígeno y/o dióxido de carbono, con un catalizador sólido que incluye calcio, níquel, aluminio y oxígeno, bajo condiciones de reacción adecuadas para convenir la mencionada mezcla gaseosa a una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono.
2. Un método conforme a la reivindicación 1 **caracterizado** porque el catalizador se prepara combinando los ingredientes precursores y calcinando en una atmósfera de aire.
3. Un método conforme a las reivindicaciones 1 y 2 **caracterizado** porque el catalizador se activa mediante reducción en corriente de un gas que contiene hidrógeno a 500°C durante 1 hora.
4. Un método conforme a las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque la temperatura mínima de reacción es 600°C.
5. Un método conforme a las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque la temperatura de reacción se mantiene entre 600 y 1000°C.
6. Un método conforme a las reivindicaciones 1 y 2 **caracterizado** porque el metano y el gas oxidante alimentan simultáneamente a un reactor de lecho fijo, donde el catalizador se diluye con CSi.
7. Un método conforme a las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque la presión de la mezcla de reacción se mantenga entre 1 y 20 bar.
8. Un método conforme a las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque la relación volumétrica de metano a agente oxidante es al menos de 1.0.
9. Un método conforme a las reivindicaciones 1 y 2 **caracterizado** porque la relación volumétrica de metano a agente oxidante se mantiene entre 1 y 5.
10. Un método conforme a las reivindicaciones precedentes **caracterizado** porque se utiliza con un catalizador con una composición de fórmula general $Ni_aCa_bAl_cO_x$ donde a es un número en el rango 0.0-1.0, preferentemente entre 0.15-0.25; b es un número en el rango 0.0-1.0, preferentemente entre 0.00-0.15; c es un número en el rango 0.0-1.0, preferentemente entre 0.65-0.85; y x es el número de oxígenos necesarios para completar los requerimientos de valencia de los otros elementos.
11. Un método conforme a la reivindicación 9, **caracterizado** por que el catalizador preferido es un óxido compuesto de fórmula $Ni_aCa_bAl_cO_x$ donde a=0.24, b=0.02, c=0.74 y x es el número de oxígenos necesarios para completar los requerimientos de valencia de los otros elementos.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 114 447

② N.º solicitud: 9501575

③ Fecha de presentación de la solicitud: 02.08.95

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.⁶: C01B 3/40

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	BASE DE DATOS WPIL en QUESTEL, semana 9326, Londres: Derwent Publications Ltd., AN 93-212&18, SU-1747144-A (KRZHIZHANOVSKII POWER INST), resumen	1-11
A	EP-640561-A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.) 01.03.95 * Todo el documento *	1-11
A	WO-9211199-A (ISIS INNOVATION LIMITED) 09.07.92 * Todo el documento *	1-11
A	US-5411927-A (CHOUDHARY et al.) 02.05.95 * Todo el documento *	1-11
A	ES-2034819-A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 01.04.93 * Todo el documento *	1-11

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe
16.04.98

Examinador
N. Vera Gutiérrez

Página
1/1