



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 356 889**

51 Int. Cl.:

C07C 2/76 (2006.01)

C07C 11/04 (2006.01)

C07C 11/24 (2006.01)

C10G 15/08 (2006.01)

C10G 15/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **00966606 .6**

96 Fecha de presentación : **21.09.2000**

97 Número de publicación de la solicitud: **1288182**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.03.2003**

54 Título: **Procedimiento para la pirólisis directa de metano.**

30 Prioridad: **21.03.2000 RU 2000106774**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.04.2011

73 Titular/es: **JSC "NATIONAL GAZ COMPANY"**
1 Nagatinskaya Dld. 2
Moscow 117105, RU

72 Inventor/es: **Genkin, Vladimir Naumovich;**
Genkin, Mikhail Vladimirovich y
Tynnikov, Jury Georgievich

74 Agente: **Roeb Díaz-Álvarez, María**

ES 2 356 889 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la pirólisis directa de metano

Campo de la invención

La presente invención se refiere a la obtención de hidrocarburos con un número reducido de átomos de carbono en las moléculas y está destinada a la obtención de etileno, acetileno y otras olefinas inferiores a partir de metano.

Estado de la técnica

5 La demanda masiva de producción de olefinas inferiores, especialmente de etileno (demanda anual aproximadamente 10^3 t), como base para la síntesis orgánica en la industria química define diferentes procedimientos para la obtención de estas olefinas.

El procedimiento principal para la obtención de etileno es actualmente la disociación de hidrocarburos, tales como los destilados de petróleo líquidos, o de hidrocarburos parafinados inferiores a altas temperaturas (pirólisis).

10 Se muestra el esquema de reacción simplificado:



Sin embargo, el uso de materiales de partida caros implica también elevados costes de producción.

Existen varios procedimientos conocidos para la obtención de olefinas inferiores a partir de un producto más barato, a saber, el metano, por conversión química de gas natural con contenido en metano (cercano al 98%).

15 Así, se conoce un procedimiento para la obtención de etileno que se realiza en presencia de subóxido de nitrógeno (0,56 - 4,0): a una temperatura del catalizador de 200 a 415°C, se usa zeolita HZSM-5 con un módulo de silicatos de 35 a 55, o se usa la misma zeolita modificada con 0,1 a 5% en masa del metal de transición Fe o Co o de un metal de tierras raras o su mezcla, o la misma zeolita modificada con 2 a 15% de una mezcla de óxido de cinc y de cromo (en una relación de 1:1-3), o la misma zeolita modificada con 3 a 5% de pentóxido de fósforo. En este procedimiento se usa un reactor de circulación en el que se alimenta la mezcla antes mencionada a una presión de $2,2 \cdot 10^5$ Pa y una velocidad de $0,4 \cdot 10^{-5}$ m³/s. [Descripción relativa al certificado de autor de invención nº 1353768, nº de publicación 43, 23/11/97].

20 De la descripción se desprende que el objetivo se pretende alcanzar con el desarrollo de diferentes variantes de catalizadores caros, pues en las condiciones de reacción indicadas (presión, temperatura, velocidad de alimentación de la mezcla gaseosa) y por su estabilidad no puede producirse una conversión de metano en otros hidrocarburos, en particular en etileno, sin iniciación catalítica.

25 Además, el uso de los catalizadores mencionados complica y encarece el tratamiento del gas con contenido en metano y anula todas las ventajas del uso de un material de partida más barato.

30 Según el procedimiento conocido de la pirólisis de metano por oxidación térmica, se alimenta en la cámara de mezclado metano (a una presión de 300 atm y calentado a 700-900°C) y oxígeno (a una presión menor y calentado a 150-200°C) a velocidad supersónica. Tras mezclar los componentes, la mezcla obtenida de metano y oxígeno se dirige a velocidad supersónica a una cámara posterior para el frenado gasodinámico de la mezcla. Como consecuencia del frenado la mezcla se autoinflama a esta presión y a una temperatura de 1.400 a 1.500°C y se quema en la cámara de combustión siguiente. A continuación, los productos de reacción se enfrían ("endurecen") y se extraen. [Descripción relativa al certificado de autor de invención nº 1778146, nº de publicación 44, 30/11/1992].

35 De la descripción se desprende que en la pirólisis de metano por oxidación térmica, con un factor de consumo de oxígeno de 0,28, la temperatura de combustión asciende a aproximadamente 1.400-1.500°C tras la autoinflamación en el difusor.

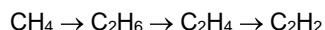
40 El gas de pirólisis obtenido después del endurecimiento con agua contiene aproximadamente 10% en vol. de acetileno a una presión de 10 a 13 atm, siendo el resto hidrocarburo oxidado e hidrógeno.

Por consiguiente, las condiciones expuestas de la pirólisis de metano por oxidación térmica aseguran solo un rendimiento reducido de acetileno.

La obtención de etileno a partir de acetileno dificulta el proceso y supone gastos adicionales.

45 En relación con el objetivo propuesto en la presente invención, a saber, el uso de un material de partida barato y un gas con contenido en metano, la mejor solución es el procedimiento de la conversión directa de metano que se realiza en el reactor plasmaquímico por calentamiento de gases formadores de plasma, tales como gas natural o hidrógeno. El hidrógeno se calienta a entre 3.500 y 4.000 en un arco voltaico y, después, el gas que se ha de pirolizar, calentado a entre 300 y 900 K, se alimenta en la zona de reacción. El proceso pirolítico transcurre a una temperatura de 2.200 a 2.400 K y una presión de 10^4 Pa a 10^5 Pa en $2,5 \cdot 10^{-3}$ a $3 \cdot 10^{-3}$ s.

En el procedimiento descrito se supone que las reacciones transcurren bajo descomposición térmica de metano según el esquema de Kassel:



Los productos principales obtenidos son acetileno y una pequeña cantidad de etileno.

5 Se ha constatado que la mejor relación metano/ hidrógeno para el procesamiento de gas natural en el plasma de hidrógeno es $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 2$.

10 El porcentaje volumétrico máximo de acetileno en los productos de pirólisis asciende en este caso al 15,55% en vol. (el grado de conversión de metano/ acetileno es del 73%, y el grado de conversión de metano total, del 80%). En estas condiciones, el consumo de energía se encuentra entre 32,4 y 37,4 mJ por 1 m^3 . Cuando las condiciones del proceso son óptimas, el contenido medio de los productos de la pirólisis de metano es el siguiente (% en vol.): hidrógeno - 75,9; acetileno - 15,55; etileno - 0,527; propileno - 0,0153; diacetileno - 0,39; vinilacetileno - 0,022; H-butano - trazas; hidrocarburo oxidado - trazas; nitrógeno - 0,5.

Después se efectúa un endurecimiento combinado de los productos de pirólisis. (Vorgänge und Geräte der plasmachemischen Technologie. Kiev. Hochschule. 1979, páginas 221-227).

15 De los resultados presentados se desprende que la descomposición directa de metano en las condiciones antes mencionadas conduce principalmente a la formación de acetileno y de una pequeña cantidad de etileno.

Por el documento FR 2596046 A2 se conoce un procedimiento para reducir la temperatura del plasma, cuya interacción con metano conduce a una pirólisis del metano. Este proceso se efectúa en una sola etapa, en la que se lleva a cabo un calentamiento del plasma de metano seguido de un enfriamiento.

20 Por último se conoce por el documento DD 157414 un procedimiento para la pirólisis de hidrocarburos con la obtención de acetileno y/o una pirólisis de una mezcla de hidrocarburos con nitrógeno y la generación de ácido cianhídrico. Por este documento se conoce también un procedimiento para la realización de reacciones endotérmicas (pirólisis) en chorro de hidrógeno calentado a altas temperaturas en arco voltaico. En este documento no se mencionan periodos de tiempo para el proceso ni intervalos de presión.

25 La invención se propone el objetivo técnico de desarrollar un procedimiento para la conversión directa de metano con el que se pueda aumentar el contenido de etileno en los productos de reacción.

Resumen de la invención

30 El objetivo técnico propuesto se alcanza calentando el gas con contenido en metano, destinado a la pirólisis, a entre 900 y 1.000 K y realizando la conversión de metano en dos etapas. Primero se calienta el gas a entre 1.800 y 2.100 K en 1 a 2 ms y después se mantiene la mezcla calentada de los productos de la pirólisis primaria durante 5 a 10 ms a una presión de 2 a 5 MPa en condiciones adiabáticas. A continuación se realiza un endurecimiento de los productos de reacción. El intervalo de temperaturas antes mencionado se mantiene en la primera etapa de la conversión de metano por suministro de energía externa. El calentamiento de la mezcla de pirólisis se realiza en la primera etapa o bien por calentamiento del metano en chorro de plasma de hidrógeno o bien por calentamiento con corriente eléctrica o mediante un procedimiento de calentamiento por inducción.

35 Las características novedosas esenciales de la invención reivindicada son: la conversión de metano en dos etapas, el intervalo de temperaturas antes mencionado para el precalentamiento del material de partida de la pirólisis, los datos indicados para la temperatura y la duración del calentamiento de gas en la primera etapa de la pirólisis de metano, así como los intervalos indicados para los valores de presión y del tiempo de mantenimiento para los productos de la pirólisis primaria en condiciones adiabáticas en la segunda etapa.

40 El calentamiento preliminar del material de partida de la pirólisis a entre 900 y 1.000 K garantiza que éste se caliente más rápidamente en la etapa principal, contribuyendo así a una conversión de metano más completa.

Las condiciones de pirólisis indicadas son convenientes por los siguientes motivos:

45 1. A una temperatura de precalentamiento del metano inferior a 900 K en la primera etapa de la conversión se alarga el tiempo de calentamiento del metano a las temperaturas necesarias, lo que acarrea una carbonización del reactor. El precalentamiento del metano a más de 1.000 K no es conveniente porque el calentamiento a 1.000 K queda asegurado por la temperatura de los productos residuales de la pirólisis y porque para temperaturas superiores a 1.000 K se requiere un equipamiento adicional complejo.

50 2. En la primera etapa de la conversión de metano, el calentamiento a temperaturas inferiores a 1.800 K en el tiempo indicado implica una disminución de la intensidad de conversión y, en consecuencia, de la cantidad de productos de partida. El calentamiento a temperaturas superiores a 2.100 K en las mismas condiciones produce un desplazamiento de las reacciones pirolíticas hacia la formación de acetileno y de hollín.

3. El calentamiento a las temperaturas necesarias en la primera etapa de conversión del metano en un plazo de

1 ms produce un calentamiento irregular del gas, lo que reduce la intensidad de conversión. El calentamiento a las mismas temperaturas en un periodo superior a 2 ms desplaza las reacciones hacia la formación de acetileno.

4. Cuando en la segunda etapa de conversión la mezcla calentada de los productos de la pirólisis primaria se mantiene a una presión inferior a 2 MPa durante el periodo de tiempo indicado, se observa un aumento en el rendimiento de los productos de reacción acetilénicos. El mantenimiento de los mismos productos a una presión superior a 5 MPa durante el mismo periodo de tiempo requiere reforzar la estructura del reactor y aumentar el uso de material.

5. Cuando la mezcla calentada de los productos de la conversión primaria se mantiene a la presión indicada durante un periodo de tiempo inferior a 5 ms, el rendimiento de acetileno en la segunda etapa aumenta porque no puede producirse ninguna reacción de hidrogenación de acetileno/ etileno. El mantenimiento de los mismos productos a la misma presión durante un periodo de tiempo superior a 10 ms contribuye a la formación de hollín y a la carbonización del reactor.

Descripción detallada de la invención

La invención se explica con más detalle mediante el dibujo, en el que se representa el esquema modelo de realización de la instalación para la realización de la presente invención, en la que el metano se calienta en un reactor plasmaquímico.

El procedimiento antes mencionado para el calentamiento del material de partida de la pirólisis resulta ventajoso porque de este modo se garantiza el calentamiento más completo y uniforme del gas en poco tiempo (1 a 2 ms).

Los siguientes símbolos de referencia significan:

- 1 - Generador de plasma de baja temperatura (plasmatrón);
- 2 - Depósito de metano;
- 3 - Regulador del consumo de gas;
- 4 - Cámara de precalentamiento;
- 5 - Tobera de Laval;
- 6 - Zona de la primera etapa de conversión de metano;
- 7 - Difusor;
- 8 - Colector de hollín.

La fuente del material de partida que se ha de tratar (depósito o tubo 2) está unida mediante el regulador del consumo de gas 3 a la cámara de precalentamiento 4 que está conectada al reactor a través de la tobera de Laval 5. El reactor también está conectado a un plasmatrón 1. A la zona de la primera etapa de conversión de metano 6 está conectado un difusor 7 que está unido al colector de hollín.

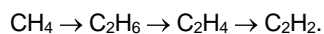
El metano procedente del depósito 2 (en el que se encuentra a una presión elevada de 5 a 10 MPa) llega a la cámara de precalentamiento 4 en la que el gas se calienta a entre 900 y 1.000 K mediante el calor del gas residual 11. Después, el gas calentado se alimenta en el reactor 6 a través de la tobera de Laval para la conversión primaria del metano. La conversión se lleva a cabo por calentamiento del gas a entre 1.800 y 2.100 K en un plazo de 1 a 2 ms en plasma de hidrógeno calentado a entre 3.500 y 4.000 K en el plasmatrón 1. Para un mezclado eficaz de la materia prima con el plasma se mantiene una presión del chorro de hidrógeno cercana a la presión de la corriente de gas en el reactor. Por el paso del gas a través de la tobera de Laval disminuye la presión de gas. La mezcla calentada de los productos de la pirólisis primaria se conduce al difusor, en el que se efectúa el frenado de la mezcla acompañado de un fuerte aumento de presión (restablecimiento de la presión a entre 2 y 5 mPa) y un periodo de mantenimiento prolongado de 5 a 10 ms en estado adiabático. En esta etapa se produce la transformación de acetileno en etileno, así como la formación adicional de etileno por enfriamiento paulatino de la corriente.

La mezcla de los productos de pirólisis se conduce al endurecimiento. Para evitar la entrada de hollín en los productos de pirólisis está previsto el colector de hollín 8. La instalación mantiene las condiciones de trabajo cuasiestacionarias, gasodinámicas y térmicas con una duración del ciclo de 10^2 a 10^5 s.

La duración de las condiciones transitivas, gasodinámicas y térmicas después de la señal de entrada de gas hasta alcanzar las condiciones de un consumo constante y una temperatura constante no asciende a más del 5% de la duración de las condiciones cuasiestacionarias.

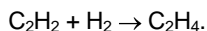
Los dispositivos de medición de temperatura, presión y contenido de gas no están indicados en el dibujo, pero se usaron.

La realización de la instalación permite el desmontaje y el deshollinado. En la primera etapa de conversión se produce una conversión parcial de metano en acetileno (aproximadamente 30% en vol.) en 1 a 2 ms y a temperaturas de aproximadamente 1.800 a 2.100 K según el esquema siguiente:



- 5 Por la elevada energía de formación de acetileno (≈ 400 KJ/mol) no es conveniente incrementar el grado de conversión en esta etapa.

Por la alta presión, comprendida en el intervalo de valores indicado, transcurren en la segunda etapa reacciones eficaces que conducen a la hidrogenación de acetileno/ etileno según el siguiente esquema de equivalencia:



- 10 En el curso de estas reacciones se consume parcialmente energía que se encuentra almacenada en el acetileno formado en la primera etapa; por este motivo, la disminución de temperatura típica para el proceso adiabático se produce algo más despacio (en 5 a 10 ms), lo que asegura la conversión posterior de metano hasta la formación de etileno.

- 15 Así pues, las reacciones químicas transcurren principalmente en la segunda etapa de la conversión de metano, en la que la corriente se frena a una velocidad mínima. Esto es importante porque se reduce la longitud necesaria del canal, determinada por el periodo de tiempo que esté presente el reactivo en la corriente. Un aumento de presión garantiza la selectividad del proceso (la proporción de acetileno disminuye). Además, la disminución de temperatura que se produce por la absorción de calor en las reacciones químicas no ocurre tan rápidamente porque el frenado de la corriente mantiene la temperatura.

En las tablas 1 a 5 se indican los valores de ensayo del procedimiento. Significan:

- 20 T_H - Temperatura de precalentamiento de la mezcla de metano/ hidrógeno, K;
 T_n - Temperatura de la pirólisis de metano en la primera etapa, K;
 τ_H - Duración del calentamiento del material de partida de la pirólisis en la primera etapa, C;
 P - Presión en la primera etapa de la pirólisis de metano, MPa;
 τ_B - Tiempo de mantenimiento de la mezcla de los productos de la pirólisis de metano primaria en la segunda etapa.
- 25 En todos los casos, el consumo de metano ascendió a $1,2 \cdot 10^{-3}$ kg/s.

Tabla 1

T _n = 1.950 K; τ _H = 1,5 ms; P = 3,5 MPa; τ _B = 7 ms					
Temperatura de precalentamiento de la mezcla, K	Grado de conversión de metano, %	Contenido de los productos de pirólisis, % en masa			
		Hidrógeno	Acetileno	Etileno	Otros productos
800	79,9	10,2	12,1	57,6	20,1
900	81,9	10,8	12,6	58,5	18,1
950	85,5	11,7	13,5	60,3	14,5
1.000	89,1	12,6	15,3	61,2	10,9
1.050	87,3	11,7	14,8	60,8	12,7

A T_H < 900 K aumenta la formación de hollín en la cámara de precalentamiento.

Tabla 2

T _H = 950 K; τ _H = 1,5 ms; P = 3,5 MPa; τ _B = 7 ms					
Temperatura de precalentamiento de la mezcla, K	Grado de conversión de metano, %	Contenido de los productos de pirólisis, % en masa			
		Hidrógeno	Acetileno	Etileno	Otros productos
1.700	47,7	6,4	5,4	35,9	52,3
1.800	75,1	10,1	8,5	56,5	24,9
1.900	84,8	11,4	13,3	60,1	15,2
2.100	89,5	12,2	20,0	57,3	16,5
2.200	93,6	13,0	25,4	55,2	6,4

A T_n < 1.800 K aumenta la formación de hollín en la cámara de reacción.

Tabla 3

T _H = 950 K; T _n = 1.950 K; P = 3,5 MPa; τ _B = 7 ms					
Tiempo de calentamiento de la mezcla en la primera etapa de la pirólisis, ms	Grado de conversión de metano, %	Contenido de los productos de pirólisis, % en masa			
		Hidrógeno	Acetileno	Etileno	Otros productos
0,8	82,4	11,2	8,8	62,4	17,6
1,0	86,4	12,1	10,3	64,0	13,6
1,5	85,5	11,7	13,5	60,3	14,5
2,0	84,7	10,9	6,5	67,3	15,3
2,5	89,8	12,9	18,9	58,0	10,1

Tabla 4

T _H = 950 K; T _n = 1.950 K; τ _H = 1,5 ms; τ _B = 7 ms					
Presión en la primera etapa de la pirólisis, MPa	Grado de conversión de metano, %	Contenido de los productos de pirólisis, % en masa			
		Hidrógeno	Acetileno	Etileno	Otros productos
1,5	79,0	11,5	20,7	46,8	21,0
2,0	72,1	10,2	14,1	47,8	27,9
3,5	85,5	11,7	13,5	60,3	14,5
4,0	86,1	11,9	12,8	61,4	13,9
5,0	88,0	12,0	12,1	63,9	12,0
6,0	89,8	12,4	11,7	65,7	10,2

Tabla 5

T _H = 950 K; T _n = 1.950 K; P = 3,5 MPa; τ _H = 1,5 ms					
Tiempo de mantenimiento de la mezcla en la segunda etapa de la pirólisis, ms	Grado de conversión de metano, %	Contenido de los productos de pirólisis, % en masa			
		Hidrógeno	Acetileno	Etileno	Otros productos
4	86,2	13,9	18,0	54,3	13,8
5	84,5	12,5	16,3	53,7	15,5
7	85,5	11,7	13,5	60,3	14,5
10	88,1	11,6	9,1	67,4	11,9
11	89,2	11,5	2,1	75,6	10,8

A τ_B > 10 ms se observa una calcinación de la cámara de reacción.

5 Como se desprende de los datos de resultado expuestos, la conversión directa de metano permite obtener predominantemente etileno (67,4%) entre los productos de pirólisis en las condiciones de pirólisis según la invención. La proporción de acetileno asciende al 9,1%. El grado de conversión de metano es del 88,1%, es decir, se ha alcanzado el objetivo propuesto.

Aplicabilidad industrial

10 La invención se puede realizar en diferentes establecimientos industriales especializados en el procesamiento de metano. Estas fábricas deben usar diferentes fuentes para el calentamiento del material de partida de la pirólisis (procedimiento plasmaquímico, eléctrico, de haz iónico), modernizando al mismo tiempo el equipo existente de conformidad con la invención.

REIVINDICACIONES

- 5
1. Procedimiento para la pirólisis directa de metano en el que están previstos un precalentamiento del gas, una alimentación del gas calentado en la zona de reacción y un endurecimiento de los productos de reacción, caracterizado porque el gas se precalienta a entre 900 y 1.000 K y la conversión de metano se realiza en dos etapas, calentándose el gas en la primera etapa a entre 1.900 y 2.100 K en 1 a 2 ms y manteniéndose la mezcla calentada de los productos de la pirólisis primaria en la segunda etapa durante 5 a 10 ms a una presión de 2 a 5 MPa en condiciones adiabáticas.
 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la pirólisis de metano en la primera etapa se lleva a cabo por compensación de las pérdidas de energía para la conversión parcial de metano con suministro de energía del exterior.

DOCUMENTOS CITADOS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de documentos citados por el solicitante se ha incorporado exclusivamente para información del lector y no forma parte del documento de patente europeo. Se ha elaborado con el máximo esmero; no obstante, la OEP no se hace responsable de posibles errores u omisiones.

Documentos de patente citados en la descripción

- FR 2596046 A2 [0022]
- DD 157414 [0023]

Bibliografía distinta de patentes citada en la descripción

- *Vorgänge und Geräte der plasmachemischen Technologie. Kiew. Hochschule, 1979, 221-227 [0020]*