

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 731 433**

51 Int. Cl.:

C01B 3/38

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.05.2008 PCT/US2008/064806**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.01.2009 WO09014800**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.05.2008 E 08769725 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2019 EP 2181065**

54 Título: **Oxidación parcial de hidrocarburos**

30 Prioridad:

26.07.2007 US 881277

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

15.11.2019

73 Titular/es:

**XU, Bang-cheng (100.0%)
827 Turtle Creek Court
Naperville, IL 60565-3535, US**

72 Inventor/es:

XU, BANG-CHENG

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 731 433 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

Oxidación parcial de hidrocarburos

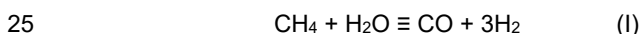
5 Campo técnico

La presente invención se refiere de manera general a oxidaciones parciales catalíticas de hidrocarburos para producir una mezcla de producto que comprende hidrógeno y monóxido de carbono.

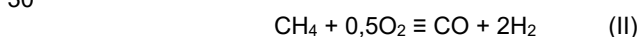
10 Antecedentes de la técnica

La producción de petróleo está alcanzando rápidamente su máximo y se espera que el gas natural se convierta crecientemente en la materia prima de elección para la producción de energía y/o como carga de alimentación para procedimientos químicos industriales. Habitualmente, el gas natural, que comprende mayoritariamente metano, en primer lugar se convierte en gas de síntesis (en lo sucesivo en la presente memoria denominado intercambiamente "singas"). El singas se refiere de manera general a una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno. A continuación, se convierte el singas en diferentes productos en una o más reacciones posteriores.

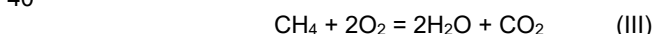
El reformado con vapor ha sido el procedimiento comercial más habitualmente realizado para producir singas en la industria del gas natural desde hace muchos años. Esta reacción de reformado es altamente endotérmica y requiere la introducción de calor. El singas de proporción 3:1 de H₂ a CO resultante no resulta idóneo para la síntesis de metanol o reacciones de Fischer-Tropsch de producción de diversos líquidos hidrocarburos. A continuación, se muestra una ecuación estequiométrica de reformado con vapor de metano, como ecuación (I):



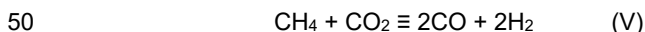
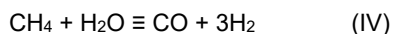
Por otra parte, la reacción de oxidación parcial del metano es ligeramente exotérmica ($\Delta H^\circ_{298} = -8,5$ kcal). El singas de proporción 2:1 de H₂ a CO resultante según la ecuación (II) a continuación produce la estequiometría ideal para la síntesis de metanol o reacciones de Fischer-Tropsch.



La investigación sobre la oxidación parcial catalítica de hidrocarburos ligeros, tales como el metano, para producir singas ha recibido mayor atención desde principios de los años 1990. Se utilizan ampliamente como catalizadores metales preciosos soportadores sobre monolitos cerámicos porosos o sólidos particulados a modo de portadores, a fin de llevar a cabo dicha reacción de oxidación parcial. Además de la reacción de oxidación parcial deseada, se producen muchas reacciones secundarias. Una de ellas es la oxidación completa del metano, tal como se muestra posteriormente. La reacción de oxidación completa del metano u otros hidrocarburos es mucho más exotérmica que la reacción de oxidación parcial deseada, liberando de esta manera más calor.



Siempre se producen ciertas cantidades de los productos secundarios H₂O y CO₂ junto con los productos de oxidación parcial deseados H₂ y CO. Debido a que también hay cierta cantidad de CH₄ no reaccionado en la corriente de producto, determinadas reacciones de reformado, tales como (IV) y (V) a continuación con posibles reacciones secundarias en el reactor.



Debido a la existencia de la más exotérmica reacción de oxidación completa del metano (u otros hidrocarburos), se forma un área/zona caliente de alta temperatura en el tope o en la parte delantera del lecho catalítico. Se observa habitualmente que la elevación de la temperatura en el área/zona caliente es mucho más grande que la temperatura adiabática de oxidación parcial según se predice por los cálculos o el modelado. La gran elevación de temperatura puede causar daños en el catalizador, ya que la tasa de desactivación del catalizador se incrementa con la temperatura. Tras desactivarse el catalizador de la capa superior, el área/zona caliente se desplaza hacia abajo en el lecho catalítico. En consecuencia, típicamente se observa en un experimento que la temperatura de la salida del sistema de reacción se incrementa y que la conversión y selectividad se reducen durante el tiempo.

Por otra parte, las reacciones de reformado son fuertemente endotérmicas. Como resultado, la temperatura a lo largo del lecho catalítico en un reactor o sistema de reacción se reduce bastante rápidamente y requiere calor o aportación térmica para mantener la velocidad de reacción. A temperaturas elevadas, las reacciones de reformado son muy rápidas. La reacción de reformado puede ser muy rápida en fase gaseosa sin catalizador. Por el contrario, a bajas temperaturas, el reformado se desacelera sustancialmente. Según ejemplos en la solicitud de patente nº WO0132556, 90% a 95% del oxígeno se consume en una zona de reacción muy delgada en la parte delantera, a menos de tres

diámetros de partícula de la entrada del lecho catalítico. El tamaño de partícula en el ejemplo de patente anterior se encuentra en el intervalo de 192 a 450 micrómetros y la longitud del lecho catalítico es de 10 mm. Para una longitud de sólo tres partículas, la profundidad del lecho catalítico utilizado para la oxidación es sólo una pequeña parte del lecho catalítico entero. Por lo tanto, sólo tienen lugar reacciones de reformado en el resto del lecho catalítico.

Los documentos nº US 2003/83198 A1 y nº US 2006/0143980 A1 describe métodos y aparatos para convertir una corriente de alimentación de gas que comprende hidrocarburo y oxígeno en una corriente de producto, tal como singas. El documento nº US 2004/76562 A1 describe un sistema de reactor que incluye microcanales, cada uno de los cuales se proporciona con un catalizador gradado en el que las propiedades de los catalizadores varían como función de la distancia. El documento nº US 2004/01927921 A1 describe un catalizador particular que incluye partículas que presentan una región nuclear y una región externa, proporcionando el material de catalizador mayoritariamente dentro de la región externa. El documento nº WO 99/35082 A1 se refiere a un sistema adicional para producir sin gas, que sin embargo requiere la introducción de energía para mantener la reacción. Además, estos sistemas y métodos presentan los problemas citados en el párrafo anterior.

Por lo tanto, resulta deseable disponer de un procedimiento de reacción de oxidación parcial catalítica que puede (a) reducir la oxidación completa inicial de la alimentación de hidrocarburo, tal como metano y/o gas natural y/o otras mezclas de compuestos orgánicos, para reducir la elevación de temperatura en la parte delantera del reactor o sistema de reacción y simultáneamente, y/o (b) mantiene tan alta como resulte posible la temperatura en el resto del reactor o sistema de reacción con el fin de mantener una velocidad de reacción razonable de las reacciones de reformado para convertir productos de oxidación completos no deseables, agua y CO₂, para formar gas de síntesis adicional -- hidrógeno y CO.

Exposición de la invención

Los objetivos anteriormente mencionados se resuelven mediante los procedimientos de oxidación parcial catalítica según la reivindicación 1. Las mejoras ventajosas de la invención se describen mediante las reivindicaciones dependientes respectivas.

La presente invención se refiere a un procedimiento de oxidación parcial catalítica que comprende pasar una corriente de alimentación por como mínimo una primera zona de reacción y posteriormente una segunda zona de reacción, en el que la primera zona de reacción que contiene un primer catalizador, el primer catalizador comprende un primer material en una primera forma seleccionada del grupo que consiste en espuma porosa, tamiz, malla, panel, monolito, tejido, alambre, pellet, trébol, anillo, extruido, esfera, perla, partícula, gránulo y mezclas de los mismos, y el primer material comprende por lo menos un primer metal soportado sobre por lo menos un portador de superficie pequeña con una primera superficie de menos de aproximadamente 1,0 metros cuadrados por gramo (m²/g) y una primera conductividad térmica, y la segunda zona de reacción que contiene un segundo catalizador que presenta una segunda zona superficial y una segunda conductividad térmica, el segundo catalizador comprende un segundo metal soportado sobre un portador de elevada superficie para producir una corriente de efluente que comprende monóxido de carbono e hidrógeno, y (b) oxígeno o una mezcla que contiene oxígeno, en el que la primera superficie del primer catalizador es inferior a la segunda superficie del segundo catalizador, y en el que la primera conductividad térmica del primer catalizador es superior a la segunda conductividad térmica del segundo catalizador.

La presente invención se refiere a un procedimiento de oxidación parcial catalítica en el que el primer metal del primer catalizador se selecciona del grupo que consiste en hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, platino, titanio, vanadio, cromo, molibdeno, tungsteno, aleaciones de los mismos, y mezclas de los mismos, y en el que el primer metal se encuentra en una forma seleccionada del grupo que consiste en formas reducidas de uno o más metales, formas oxidadas de uno o más metales, una o más aleaciones, y mezclas de los mismos, y/o el segundo metal se selecciona del grupo que consiste en hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, platino, lantano, cerio, gadolinio, praseodimio, neodimio, disprosio, holmio, iterbio, samario, europio, erbio, terbio, lutecio, torio, uranio y mezclas de los mismos, y/o el segundo catalizador comprende además un metal promotor seleccionado del grupo que consiste en lantano, cerio, gadolinio, praseodimio, neodimio, disprosio, holmio, iterbio, samario, europio, erbio, terbio, lutecio, torio, uranio y mezclas de los mismos.

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a un procedimiento de oxidación parcial catalítica, en el que se añade un componente de alimentación lateral entre el primer catalizador y el segundo catalizador, en el que el componente de alimentación se selecciona del grupo que consiste en un gas de reciclado, vapor, hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano y mezclas de los mismos.

Otra realización de la presente invención es que la conversión de un hidrocarburo, incluyendo, aunque sin limitarse a metano, en un procedimiento según la presente invención es de por lo menos 50%, preferentemente de por lo menos aproximadamente 60%, más preferentemente de por lo menos aproximadamente 70%, y lo más preferentemente por lo menos 75%.

Otro aspecto de la presente invención implica un procedimiento catalítico en el que la velocidad espacial para los dos

catalizadores se encuentra en el intervalo de entre aproximadamente 1.000 y aproximadamente 10.000.000 NL/kg/h, preferentemente de entre aproximadamente 10.000 y aproximadamente 1.000.000 NL/kg/h.

Un aspecto adicional de la presente invención implica un procedimiento en el que el portador de elevada superficie se selecciona del grupo que consiste en uno o más óxidos de metal refractarios, uno o más óxidos de metal refractarios modificados con tierra rara, uno o más óxidos de metal refractarios modificados con metal alcalino-térreo, y mezclas de los mismos, y/o el portador de elevada superficie se selecciona de la forma de esfera, pellet, trébol, partícula, perla, anillo, gránulo y mezclas de los mismos, y/o el metal del portador de elevada superficie se selecciona del grupo que consiste en óxidos de aluminio, circonio, magnesio, titanio, silicio, lantano, cerio, gadolinio, praseodimio, neodimio, disprosio, holmio, iterbio, samario, europio, erbio, terbio, lutecio, torio, uranio y mezclas de los mismos.

Otra realización de la presente invención implica un procedimiento de oxidación parcial de hidrocarburo catalítico, en el que el primer metal, preferentemente un metal precioso, del primer catalizador se utiliza para recubrir, galvanizar, recubrir de forma difusa o de otro modo depositar el portador de baja superficie que comprende una o más sustancias metálicas con una elevada conductividad térmica.

Todavía otro aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de oxidación parcial catalítica, en el que el procedimiento comprende pasar una corriente de alimentación a través de por lo menos una primera zona de reacción y posteriormente una segunda zona de reacción, en el que la primera zona de reacción que contiene un primer catalizador, el primer catalizador comprende un primer material en una primera forma seleccionada del grupo que consiste en espuma porosa, tamiz, malla, panel, monolito, tejido, alambre, pellet, trébol, anillo, extruido, esfera, partícula, perla, gránulo y mezclas de los mismos, y una primera conductividad térmica, y la segunda zona de reacción que contiene un segundo catalizador que presenta una segunda superficie y una segunda conductividad térmica, el segundo catalizador comprende un segundo metal soportado sobre un portador de elevada superficie para producir una corriente de efluente que comprende monóxido de carbono e hidrógeno, en el que la corriente de alimentación comprende (a) una carga de alimentación de hidrocarburo y (b) oxígeno o una mezcla que contiene oxígeno, en el que la primera superficie del primer catalizador es inferior a la segunda superficie del segundo catalizador, y en el que la primera conductividad térmica del primer catalizador es superior a la segunda conductividad térmica del segundo catalizador; el primer metal del primer catalizador se selecciona del grupo que consiste en hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, platino, titanio, vanadio, cromo, molibdeno, tungsteno, aleaciones de los mismos y mezclas de los mismos, y en el que el primer metal se encuentra en una forma seleccionada del grupo que consiste en formas reducidas de uno o más metales, formas oxidadas de uno o más metales, uno o más aleaciones metálicas, y mezclas de los mismos; el segundo metal se selecciona del grupo que consiste en hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, platino, lantano, cerio, gadolinio, praseodimio, neodimio, disprosio, holmio, iterbio, samario, europio, erbio, terbio, lutecio, torio, uranio y mezclas de los mismos, el portador de elevada superficie se selecciona del grupo que consiste en uno o más óxidos de metal refractarios, uno o más óxidos de metal refractarios modificados con tierra rara, uno o más óxidos de metal refractarios modificados con metal alcalino-térreo, y mezclas de los mismos; el portador de superficie elevada se selecciona de la forma de esfera, pellet, trébol, partícula, perla, anillo, gránulo y mezclas de los mismos; el metal promotor se selecciona del grupo que consiste en lantano, cerio, gadolinio, praseodimio, neodimio, disprosio, holmio, iterbio, samario, europio, erbio, terbio, lutecio, torio, uranio y mezclas de los mismos; la velocidad espacial se encuentra en el intervalo de entre aproximadamente 10.000 y aproximadamente 1.000.000 NL/kg/h, la temperatura de entrada se encuentra comprendida en el intervalo de entre aproximadamente 250°C y aproximadamente 450°C, la presión se encuentra comprendida en el intervalo de entre aproximadamente 101 kPa y aproximadamente 7.500 kPa; la proporción atómica de carbono de la corriente de alimentación a oxígeno se encuentra comprendida en el intervalo de entre aproximadamente 1,7:1 y aproximadamente 2,3:1, y se añade opcionalmente un componente de alimentación lateral entre el primer catalizador y el segundo catalizador, y en el que el componente de alimentación se selecciona del grupo que consiste en un gas de reciclado, vapor, hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano y mezclas de los mismos.

Breve descripción del dibujo

La fig. 1 es un dibujo esquemático de un reactor catalítico realizado en acero inoxidable adecuado para ensayos a escala de laboratorio de los catalizadores de la combinación preferente. El catalizador de tamiz metálico se utiliza en la parte superior del catalizador como el primer catalizador metálico. Al primer catalizador poroso soportado en portador de elevada superficie sigue el catalizador de tamiz metálico, proporcionando una superficie de reacción grande.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

A partir de los resultados analíticos y experimentales en la conversión de hidrocarburos en singas, las reacciones de oxidación parcial y otras reacciones secundarias de oxidación no deseables altamente exotérmicas para formar H₂O y CO₂ aparentemente se producen en la parte superior o en proximidad a la misma (entrada) de lecho catalítico, mientras que las reacciones de reformado tienen lugar posteriormente, después de estas reacciones de oxidación. De esta manera, resulta deseable que se produzcan por lo menos dos reactores o dos lechos catalíticos. La primera zona de reacción contiene un primer catalizador, que comprende un primer material en una determinada forma que debe comentarse en mayor detalle posteriormente en la presente memoria.

Tal como se comenta en más detalle posteriormente, los dos reactores y/o lechos catalíticos pueden separarse y puede añadirse un gas reciclado, tal como un flujo de producto secundario, entre estas dos reacciones o dos lechos. El vapor o CO₂ también pueden añadirse al sistema entre dos reactores o dos lechos para ajustar la proporción de H₂ a CO. Los dos reactores también pueden introducirse en el mismo recipiente con o sin distancia u otros materiales/sustancias, inertes o de otro tipo, entre ellos.

El primer material catalítico comprende por lo menos un primer metal soportado sobre por lo menos un portador de baja superficie con una primera superficie inferior a aproximadamente 1,0 metro cuadrado por gramo (m²/g) y una primera conductividad térmica. Por ejemplo, el catalizador sobre la parte superior del lecho catalítico podría cargarse con una gran cantidad de metal para llenar los poros, ya que la superficie interna no resulta útil en la parte superior y podría incrementarse la conductividad térmica con los poros llenos de metal. La cantidad de metal rellena en el catalizador podría reducirse a lo largo del lecho catalítico para incrementar la superficie interna para la reacción de reformado más lenta a medida que se profundiza en el lecho catalítico.

El primer catalizador utilizado en el primer lecho para la reacción de oxidación parcial/completa de hidrocarburo es preferentemente un metal, tal como uno o más metales preciosos, soportado sobre un portador de superficie pequeña con una primera superficie inferior a aproximadamente 1,0 metro cuadrado por gramo (m²/g) y una primera conductividad térmica. Metales preciosos, tales como Re, Rh o Pt pueden utilizarse para recubrir, galvanizar, recubrir difusamente o depositar de otro modo sobre metales más económicos, tales como Ni, Co, Al, Cu y mezclas de los mismos en una primera forma seleccionada del grupo que consiste en espuma porosa, tamiz, malla, panal, monolito, tejido, alambre, pellet, trébol, anillo, extruido, esfera, partícula, perla, gránulo para reducir el coste del catalizador. Este metal o metales preciosos también pueden formar aleaciones de metales sobre la superficie de dichos otros metales más económicos.

El primer catalizador sobre la parte superior o inicio del lecho catalítico podría cargarse con una cantidad adecuada de un metal de relleno para rellenar los poros a fin de incrementar el calor y conductividad térmica. La cantidad de metal rellena en el primer catalizador podría reducirse a lo largo del lecho catalítico para incrementar la superficie interna para la reacción de reformado más lenta a medida que se profundiza en el lecho catalítico.

En otras palabras, para reducir el uso del primer metal, también se encuentra comprendido dentro del alcance de la presente invención que el primer metal se utiliza para recubrir otra u otras sustancias metálicas. Resulta preferente que una o más sustancias metálicas también posea elevadas conductividades térmicas. Una sustancia metálica adecuada incluye, aunque sin limitarse a ellos, níquel, cobalto, aluminio, cobre, aleaciones de los mismos y mezclas de los mismos. También pueden utilizarse otras sustancias metálicas con la condición de que muestren buena conductividad térmica y resistencia mecánica y que no interfieran sustancialmente con la reacción de oxidación parcial catalítica deseada de la presente invención para producir gas de síntesis y/o otras mezclas deseadas que comprendían monóxido de carbono e hidrógeno. Otro ejemplo es que el material o portador mismo está realizado en una o más de dichas sustancias metálicas.

Tal como se ha comentado, muchos metales resultan adecuados para la presente invención como el primer metal para el primer catalizador. Para la presente invención, un primer metal adecuado del primer catalizador se selecciona del grupo que consiste en hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, platino, titanio, vanadio, cromo, molibdeno, tungsteno, aleaciones de los mismos, y mezclas de los mismos. Un primer metal preferente se selecciona del grupo que consiste en níquel, rutenio, rodio, paladio, iridio, tungsteno, aleaciones de los mismos, y mezclas de los mismos.

Además, el primer metal del primer catalizador puede encontrarse presente en diversas formas: estado metálico, formas reducidas, formas oxidadas, hidruros, sulfuros, aleaciones, complejos y mezclas de los mismos.

Algunos ejemplos de un segundo metal en la segunda zona de reacción adecuada para la presente invención se seleccionan, aunque sin limitación, del grupo que consiste en hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, platino, lantánidos tales como lantano, cerio, gadolinio, praseodimio, neodimio, disprosio, holmio, iterbio, samario, europio, erbio, terbio, lutecio, actínidos tales como torio, uranio y mezclas de los mismos. El segundo metal preferente incluye, aunque sin limitación, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino.

Entre los portadores adecuados para el segundo catalizador de la presente invención se incluyen, aunque sin limitarse a dichos compuestos con elevadas superficies, en particular elevadas superficies internas. Entre los portadores preferentes se incluyen, aunque sin limitación, uno o más óxidos de metal refractarios, uno o más óxidos de metal refractarios modificados con metal tierra rara, uno o más óxidos de metal refractarios modificados con metal alcalino-térreo y mezclas de los mismos. Los ejemplos de dichos metales para estos óxidos metálicos se seleccionan del grupo que consiste en berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario, boro, aluminio, circonio, titanio, silicio, lantano, cerio, gadolinio, praseodimio, neodimio, disprosio, holmio, iterbio, samario, europio, erbio, terbio, lutecio, torio, uranio y mezclas de los mismos.

El portador de elevada superficie del segundo catalizador presenta una superficie sustancialmente estable bajo las

condiciones de reacción. La expresión "sustancialmente estable" en la presente invención se refiere a que la pérdida de superficie bajo las condiciones de reacción predominantes durante el tiempo es inferior a 2% cada hora.

Es parte de la presente invención que la conductividad térmica del primer catalizador es superior a la conductividad térmica del segundo catalizador y catalizadores posteriores, en caso de existir alguno en el sistema de reacción. En términos de conductividad térmica, se encuentra dentro del alcance de la presente invención que la conductividad térmica del primer catalizador es de por lo menos 0,05 cal/cm²/cm/segundo/°C. Resulta más preferente que la conductividad térmica sea de por lo menos 0,10 cal/cm²/cm/segundo/°C. Resulta más preferente que la conductividad térmica sea de por lo menos 0,15 cal/cm²/cm/segundo/°C.

La corriente de alimentación comprende una mezcla de una carga de alimentación de hidrocarburo y un agente oxidante. La mezcla puede prepararse como una única alimentación, o alternativamente, la carga de alimentación de hidrocarburo y el agente oxidante pueden mezclarse antes de la introducción en la zona de reacción.

La carga de alimentación de hidrocarburo puede seleccionarse de diversos compuestos, tales como compuestos orgánicos C₁ a C₁₀, incluyendo, aunque sin limitación, metano, etano, propano, butanos, pentanos, hexanos, heptanos, octanos, nonanos, decanos y mezclas de los mismos. Los hidrocarburos insaturados pueden encontrarse presentes, y/o utilizarse solos o también junto con hidrocarburos saturados. Entre los ejemplos se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, etileno, acetileno, propileno, propino, aleno, compuestos insaturados C₄ a C₁₀, tales como buteno-1 butino-1 y otros, y mezclas de los mismos. Otros compuestos que contienen heteroátomo también pueden encontrarse presentes en la carga de alimentación de hidrocarburo. Entre los ejemplos se incluyen, aunque sin limitación, CO, CO₂, metanol, metilamina, formaldehído, ácido fórmico, etanol, acetaldehído, ácido acético, otros compuestos que contienen oxígeno o nitrógeno similares, y mezclas de los mismos. Pueden encontrarse presentes hidrocarburos más pesados también en la carga de alimentación. Aunque resulta preferente que se encuentren presentes en cantidades pequeñas para evitar una desactivación excesiva del catalizador.

Resultan preferentes los hidrocarburos ligeros, compuestos C₁-C₅ saturados o insaturados y/o sus mezclas. Para la presente invención, resulta más preferente utilizar una carga de alimentación de hidrocarburo que comprende metano, o etano, o propano, o butanos, y/o mezclas de los mismos. El denominado gas natural y el gas natural licuado también resultan más preferentes. Comprenden principalmente metano, etano, propano y algunos otros hidrocarburos en cantidades pequeñas. En el caso de que se utilice un único hidrocarburo, resulta más preferente una alimentación que consiste esencialmente de metano. Tal como ya se ha indicado, en el caso del reciclado de determinadas corrientes de producto en el procedimiento de oxidación parcial catalítica de la presente invención, también pueden encontrarse presentes algunos compuestos que contienen oxígeno, tales como CO, CO₂, metanol, formaldehído, ácido fórmico y otros. Las cantidades dependen de la proporción de corriente de reciclado respecto a la de alimentación nueva.

Aunque pueden utilizarse muchos agentes oxidantes diferentes, resulta preferente utilizar oxígeno, aire, otras composiciones que contienen oxígeno, y mezclas de los mismos. La concentración de oxígeno en la corriente de alimentación total se encuentra comprendida en el intervalo de entre aproximadamente 0,01% en vol. y aproximadamente 50% en vol., preferentemente de entre aproximadamente 0,1% en vol. y aproximadamente 35% en vol. Dependiendo de la carga de alimentación de hidrocarburo, resulta preferente utilizar concentraciones de oxígeno fuera de la región denominada inflamable, a fin de minimizar los riesgos operativos.

Las proporciones de carbono a oxígeno son de entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 3,3:1, más preferentemente de entre aproximadamente 1,3:1 y aproximadamente 2,5:1, y lo más preferentemente de entre aproximadamente 1,7:1 y 2,3:1.

También se encuentra comprendido dentro del alcance de la presente invención que se añada un componente de alimentación lateral al sistema de reacción entre el primer y el segundo catalizador. Un componente de alimentación lateral adecuado comprende uno o más de los elementos seleccionados de, aunque sin limitación, un gas reciclado, vapor, hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano, etano, metanol, formaldehído, ácido fórmico y mezclas de los mismos.

Tal como se comenta, se utilizan por lo menos dos catalizadores diferentes para la presente invención para oxidar catalíticamente y parcialmente la carga de alimentación de hidrocarburo para producir una corriente de efluente. La corriente de efluente comprende monóxido de carbono e hidrógeno. Tal como ya se ha indicado anteriormente y dependiendo de las condiciones de procedimiento y las composiciones de carga de alimentación, pueden existir otros productos secundarios y/o coproductos en la corriente de efluente, tales como dióxido de carbono, agua, metanol, formaldehído, ácido fórmico y otros.

Resulta preferente que se encuentren presentes por lo menos dos catalizadores en un reactor o en un sistema de reacción en serie. Existen muchas maneras diferentes para conseguir esta disposición para la presente invención. Una manera es apilar el catalizador en el reactor, con o sin ningún espacio u otros materiales o tuberías entre las capas de catalizador. El reactor puede disponerse verticalmente, horizontalmente o en cualquier otro ángulo adecuado, disposiciones o combinaciones de los mismos conocidos por el experto en la materia. También se encuentra comprendido dentro del alcance de la presente invención disponer de dos o más catalizadores (a modo de un ejemplo

no exclusivo) mezclados para formar un gradiente - - 100% del primer catalizador en la parte delantera, cantidades decrecientes del primer catalizador y crecientes del segundo catalizador a lo largo del reactor, y finalmente 100% del segundo catalizador en el extremo posterior del reactor.

5 La corriente de alimentación se pone en contacto inicialmente con un primer catalizador en la parte delantera bajo condiciones de reacción seleccionadas y apropiadas. El primer catalizador comprende un material, que presenta la forma de espuma porosa, tamiz, malla, panal, rueda, monolito, mezclas de los mismos y otras formas adecuadas. El material mismo puede estar realizado en un primer metal. O este material se carga con un primer metal para el primer catalizador.

10 La reacción de oxidación parcial catalítica puede llevarse a cabo bajo una diversidad de condiciones de reacción. Las condiciones se seleccionan y se ajustan de acuerdo con la corriente de alimentación seleccionada, el hidrocarburo seleccionado, el agente oxidante seleccionado, el primer catalizador seleccionado, el segundo catalizador seleccionado, otro catalizador o catalizadores seleccionados, la manera en que se configuran los catalizadores, el tipo de reactor, la composición de gas de síntesis deseada (proporción de hidrógeno a monóxido de carbono), si se reciclarán o no cualesquiera productos o productos secundarios, y otros.

15 Generalmente, el caudal, medido como velocidad espacial, adecuado para la presente invención se encuentra en el intervalo de entre aproximadamente 1.000 y aproximadamente 10.000.000 NL/kg/h (litros normales por kilogramo de catalizador por hora), preferentemente de entre aproximadamente 10.000 y aproximadamente 1.000.000 NL/kg/h, y más preferentemente de entre aproximadamente 50.000 y aproximadamente 500.000 NL/kg/h. El caudal puede ajustarse para conseguir la conversión, selectividad y vida del catalizador deseados de la oxidación parcial catalítica.

20 Para la presente invención, una temperatura de entrada en el intervalo de entre aproximadamente 15°C y aproximadamente 750°C se considera adecuada. El intervalo resulta preferente en el intervalo de entre aproximadamente 150°C y aproximadamente 550°C, más preferentemente de entre aproximadamente 250°C y aproximadamente 450°C.

25 Se encuentra que el catalizador se degrada más rápidamente al operar el reactor bajo presión. Bajo las condiciones de alta presión, la densidad de reactivo es más elevada y la generación de calor por unidad (de peso o volumen u otra medición adecuada) de catalizador también es más elevada. El portador de catalizador poroso con baja conductividad del calor (térmica) y elevada resistencia al calor no puede soportar las condiciones severas y el primer metal activo (o activo catalítico) se sinteriza a una velocidad más rápida que la velocidad de sinterización para una reacción operada a presiones más bajas.

30 La conversión de equilibrio de la reacción de oxidación parcial catalítica cambia con la presión operativa. Como regla general, las reacciones laterales se incrementan, la conversión de hidrocarburo, la selectividad de producto y la vida del catalizador se reducen a medida que se incrementa la presión en el reactor. La presión se encuentra en el intervalo de entre aproximadamente 101 kPa y aproximadamente 7.500 kPa; preferentemente entre aproximadamente 600 kPa y aproximadamente 3.500 kPa, y más preferentemente entre aproximadamente 1.200 kPa y aproximadamente 2.500 kPa. La presión puede ajustarse a medida que transcurre la reacción a fin de obtener los resultados de reacción deseados.

35 Otro aspecto de la presente invención se refiere al reciclado de determinados productos secundarios o productos de nuevo al sistema de reacción en un punto entre la entrada y la salida. En el caso de que se utilicen dos catalizadores, un primer catalizador y un segundo catalizador, un punto preferente de inyección de la corriente de reciclado es en algún punto situado entre los dos lechos catalíticos.

40 Otro aspecto de la presente invención se refiere a una celda de combustible. Se introduce vapor en el reactor entre los dos lechos catalíticos para llevar a cabo la reacción de agua-gas por desplazamiento para convertir el CO en el singas en H₂.

45 La conversión de un hidrocarburo, tal como metano, en un procedimiento según la presente invención es de por lo menos 50%, preferentemente de por lo menos aproximadamente 60%, más preferentemente de por lo menos aproximadamente 70%, y lo más preferentemente de por lo menos 75%.

50 La selectividad de H₂ preferentemente es de por lo menos 65% molar, más preferentemente de por lo menos aproximadamente 75% molar, lo más preferentemente de por lo menos 85% molar, y la selectividad de CO preferentemente es de por lo menos 65% molar, más preferentemente de por lo menos aproximadamente 75% molar, lo más preferentemente de por lo menos 85% molar.

Ejemplo 1 (no parte de la invención)

55 Se utilizó un tamiz de Ni de 20 milímetros de diámetro y de 5 milímetros de grosor con malla de 60 como el primer catalizador en la primera zona de reacción. Se utilizó un catalizador de Ni soportador en portador poroso de 10 milímetros de grosor con 13% de Ni y 12% de La como el segundo catalizador en la segunda zona de reacción. Una

mezcla de alimentación que contenía 67% en vol. de metano y 33% en vol. de oxígeno (la alimentación se encuentra en el intervalo de inflamabilidad Sin embargo, con un buen mezclador, no existe ningún problema. Una temperatura de entrada más elevada puede proporcionar un mayor reformado y, de esta manera, una conversión de CH₄ y una selectividad de CO y H₂ más elevadas. El problema de una temperatura de entrada más elevada es que resulta más fácil la preignición antes de que el gas mezclado entre en contacto con el catalizador) se hizo pasar por el reactor, que contenía el catalizador anteriormente indicado, a una velocidad espacial de 46.000 por hora. Conversión del metano: 86,1%; selectividad de CO: 84,1%; selectividad de H₂: 99,9%; temperatura de entrada: 235°C; temperatura de salida: 920°C.

5

10 Ejemplo 2 (no parte de la invención)

Se utilizó un tamiz de Rh de 20 milímetros de diámetro y de 3 milímetros de grosor con malla de 80 como el primer catalizador en la primera zona de reacción. Se utilizó un catalizador de Rh soportado en portador poroso de 10 milímetros de grosor con 4% de Rh y 8% de La como el segundo catalizador en la segunda zona de reacción. Una mezcla de alimentación que contenía 67% en vol. de metano y 33% en vol. de oxígeno se pasó por el reactor, que contenía el catalizador anteriormente indicado, a una velocidad espacial de 128.000 por hora. Conversión del metano: 96,1%; selectividad de CO: 95,6%; selectividad de H₂: 96,4%; temperatura de entrada: 235°C; temperatura de salida: 875°C.

15

20 Los ejemplos descritos anteriormente se proporcionan únicamente a fines ilustrativos. No pretenden, y no deberían interpretarse, como limitativos del alcance ni del espíritu de la presente invención. El experto en la materia apreciará que pueden utilizarse muchas otras variaciones o sustitutos para los fines de la presente invención, que se define únicamente mediante la descripción escrita y las reivindicaciones.

20

25 Aplicabilidad industrial

El procedimiento de reacción de oxidación parcial catalítica de la presente invención puede (a) eliminar la sinterización del catalizador, extendiendo la vida del mismo, (b) reducir la elevación de temperatura en la parte delantera del sistema de reactor para reducir la oxidación completa inicial de la alimentación de hidrocarburo, y/o (c) mantener una temperatura tan alta como resulte posible en el resto del sistema de reactor a fin de mantener una velocidad de reacción razonable para las reacciones de reformado para convertir los productos de oxidación completa no deseables, agua y CO₂, para formar gas de síntesis adicional (es decir, una mezcla de hidrógeno y CO), que se espera que se convierta crecientemente en la materia prima de elección para la producción de energía y/o como carga de alimentación para procedimientos químicos industriales.

30

35

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de oxidación parcial catalítico, comprendiendo dicho procedimiento pasar una corriente de alimentación (111) por como mínimo una primera zona de reacción y posteriormente una segunda zona de reacción, en el que:
 5 la primera zona de reacción contiene un primer catalizador (101) que presenta una primera superficie y una primera conductividad térmica, estando soportado el primer catalizador (101) y comprendiendo un primer metal y se encuentra en una primera forma seleccionada del grupo que consiste en espuma porosa, tamiz, malla, panal, monolito, tejido, alambre, pellet, trébol, anillo, extruido, esfera, perla, partícula, gránulo y mezclas de los mismos, y seleccionado el primer metal del grupo que consiste en hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, platino, titanio, vanadio, cromo, molibdeno, tungsteno, aleaciones de los mismos, y mezclas de los mismos en forma reducida o en forma oxidada, o en una aleación, o que comprende un primer metal en forma reducida o en forma oxidada de recubrimiento, galvanizado, de recubrimiento difuso o depositado de otro modo sobre un portador, comprendiendo el portador una o más sustancias metálicas, en el que el portador es un portador de superficie pequeña con una primera superficie interior a 1,0 metros cuadros por gramo (m²/g) y
 10 la segunda zona de reacción contiene un segundo catalizador (103) que presenta una segunda superficie y una segunda conductividad térmica, comprendiendo el segundo catalizador (103) un segundo metal soportado sobre un portador, para producir una corriente de efluente (113) que comprende monóxido de carbono e hidrógeno,
 15 en el que la corriente de alimentación (111) comprende (a) una carga de alimentación de hidrocarburo y (b) oxígeno o una mezcla que contiene oxígeno,
 en el que la primera superficie del primer catalizador (101) es inferior a la segunda superficie del segundo catalizador (103), y
 20 en el que la primera conductividad térmica del primer catalizador (101) es superior a la segunda conductividad térmica del segundo catalizador (103).
2. Procedimiento de oxidación parcial catalítica según la reivindicación 1, en el que la primera conductividad térmica del primer catalizador (101) es de por lo menos 0,10 cal/cm²/cm/segundo/°C.
3. Procedimiento de oxidación parcial catalítica según la reivindicación 1, en el que el segundo metal se selecciona del grupo que consiste en hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, platino, lantano, cerio, gadolinio, praseodimio, neodimio, disprosio, holmio, iterbio, samario, europio, erbio, terbio, lutecio, torio, uranio y mezclas de los mismos.
4. Procedimiento de oxidación parcial catalítica según la reivindicación 1, en el que se añade un componente de alimentación lateral entre la primera zona de reacción y la segunda zona de reacción, y en el que el componente de alimentación se selecciona del grupo que consiste en un gas de reciclado, vapor, hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano y mezclas de los mismos.
5. Procedimiento de oxidación parcial catalítica según la reivindicación 1, en el que la velocidad espacial para los dos catalizadores (101, 103) se encuentra comprendida en el intervalo de entre 10.000 y 1.000.000 NL/kg/h.
6. Procedimiento de oxidación parcial catalítica según la reivindicación 1, en el que el portador del segundo catalizador (103) se selecciona del grupo que consiste en uno o más óxidos de metal refractarios, uno o más óxidos de metal refractarios modificados con tierra rara, uno o más óxidos de metal refractarios modificados con metal alcalino-térreo y mezclas de los mismos.
7. Procedimiento de oxidación parcial catalítica según la reivindicación 1, en el que la temperatura de entrada se encuentra comprendida en el intervalo de entre 250°C y 450°C.
8. Procedimiento de oxidación parcial catalítica según la reivindicación 1, en el que la presión en el reactor es de entre 101 kPa y 7.500 kPa.
9. Procedimiento de oxidación parcial catalítica según la reivindicación 1, en el que el flujo de alimentación (111) presenta una proporción atómica de carbono a oxígeno en el intervalo de entre 1,7:1 y 2,3:1.
10. Procedimiento de oxidación parcial catalítica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que:
 60 el portador del segundo portador (103) presenta una forma seleccionada del grupo que consiste en esfera, pellet, trébol, partícula, perla, anillo, gránulo y mezclas de los mismos, y
 el segundo catalizador (103) comprende además un metal promotor seleccionado del grupo que consiste en latano, cerio, gadolinio, praseodimio, neodimio, disprosio, holmio, iterbio, samario, europio, erbio, terbio, lutecio, torio, uranio y mezclas de los mismos.

11. Procedimiento de oxidación parcial catalítica según la reivindicación 1, en el que:
la cantidad del primer metal en el primer catalizador (101) es de por lo menos 0,1% en peso,
la cantidad del segundo metal en el segundo catalizador (103) se encuentra comprendida en el intervalo de
entre 0,5% en peso y 16% en peso, y el segundo catalizador (103) comprende además un promotor en el
intervalo de entre 2% en peso y 20% en peso.
- 5

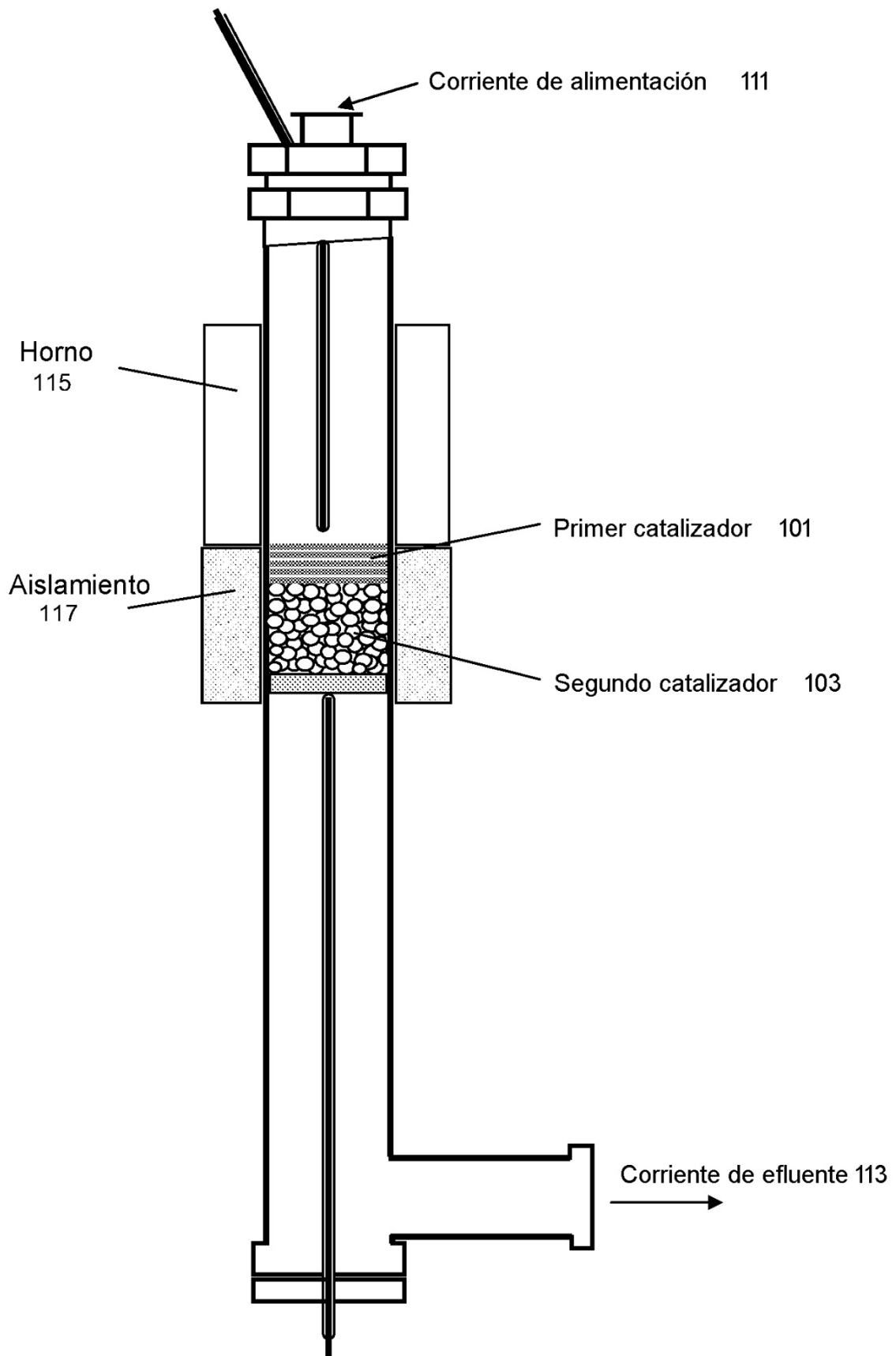


FIG 1 CONFIGURACIÓN DE REACTOR