



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 349 139**

51 Int. Cl.:  
**C01B 3/38** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04765092 .4**

96 Fecha de presentación : **09.09.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1663856**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.06.2006**

54 Título: **Procedimiento de oxidación catalítica parcial para producir gas de síntesis.**

30 Prioridad: **11.09.2003 IT MI03A1739**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**28.12.2010**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**28.12.2010**

73 Titular/es: **ENI S.p.A.**  
**Piazzale E. Mattei, 1**  
**00144 Rome, IT**

72 Inventor/es: **Basini, Luca;**  
**Bartolini, Andrea;**  
**Lupi, Giancarlo y**  
**Clerici, Gabriele, Carlo, Ettore**

74 Agente: **Curell Aguilá, Marcelino**

ES 2 349 139 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).

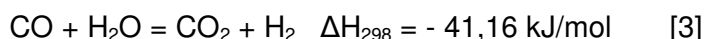
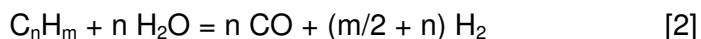
Descripción:

La presente invención se refiere a un procedimiento de oxidación catalítica parcial para producir gas de síntesis (mezclas que contienen H<sub>2</sub> y CO) por Oxidación Catalítica Parcial (CPO) partiendo de combustibles líquidos y gaseosos y una corriente oxidante que contiene oxígeno (por ejemplo, oxígeno puro, aire o aire enriquecido).

Las principales tecnologías para la producción de gas de síntesis (constituidas predominantemente por una mezcla de H<sub>2</sub> y CO, con pequeñas cantidades de H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>) pueden clasificarse en las tecnologías siguientes:

- a) oxidación parcial no catalítica (PO) de hidrocarburos pesados (Falsetti, J.S., Hydrocarbon Technology International, 1993, página 57)
- b) reformado con vapor y CO<sub>2</sub> (SR) (Rostrup-Nielsen, J.R. "Catalytic Steam Reforming", en Catalysis Science y Technology, J.R. Anderson, M. Boudart, Eds. Vol. 5, Springer, Berlín 1988, página 1)
- c) reformado autotérmico (ATR) (T.S. Christensen I.I. Primdahl, Hydrocarbon Processing, marzo de 1994, página 39).

El reformado con vapor (SR) se utiliza para convertir gas natural (NG) y naftas en gas de síntesis principalmente según las reacciones [1-2]. Antes de ser enviado a SR, el reactivo hidrocarbonado se pretrata y se desulfura; se añade a continuación vapor y la mezcla se precalienta más. El reformado tiene lugar en un horno en el que existen tubos llenos de catalizador, por los que circula la mezcla de reacción. El gas de síntesis a la salida de los tubos se enfría rápidamente y puede enviarse a procesos con desplazamiento agua-gas [3] y separación/purificación.

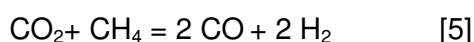
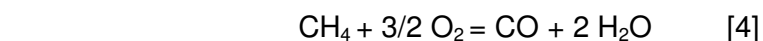


Las utilizaciones principales de SR son:

- en la producción de H<sub>2</sub> para usos de refinería;

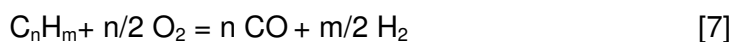
- en la síntesis de amoníaco;
- en la síntesis de metanol.

5 El reformado autotérmico (ATR) combina las reacciones de combustión subestequiométrica del NG [4] que tiene lugar en una cámara de combustión, con las reacciones de reformado SR y CO<sub>2</sub> [5] que tienen lugar en un lecho catalítico situado después de la cámara de combustión.



15 Se utiliza ATR para producir gas de síntesis a partir de NG para la síntesis de metanol, procesos de Fischer-Tropsch y carbonilación. La tecnología del ATR requiere la utilización de oxígeno puro o aire muy enriquecido para evitar la disminución de la presión parcial de oxígeno en la cámara de combustión produciendo la formación de residuos carbonosos. Además, a medida que la carga de hidrocarburos es más ligera, es más fácil la formación de residuos carbonosos, el ATR puede tratar solamente NG directamente, con considerables limitaciones en las condiciones de vapor/carbono y oxígeno/carbono en la alimentación. Si el contenido de C<sup>2+</sup> en el NG es significativo, es necesario un paso de 20 performedo es necesario para eliminarlos.

Las tecnologías PO, por otra parte, son capaces de convertir en gas de síntesis, una amplia gama de cargas de hidrocarburos, a partir de NG a gasóleos, desde residuos pesados hasta carbón. El proceso puede representarse con las reacciones [6-7].



30 Cuando la utilización de la oxidación parcial de residuos pesados y carbón, existen procesos de gasificación que pueden representarse por las ecuaciones [8, 9]

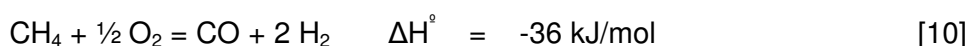


35 La tecnología PO, sin embargo, tiene un consumo de energía mayor que la de las tecnologías catalíticas SR y STR y también requiere la utilización de equipo complejo y

costoso. La ausencia de un catalizador en el área bajo la cámara de combustión produce, de hecho, temperaturas mucho más altas a la salida de los reactores (alrededor de 1400°C) a partir de las que es difícil recuperar con eficacia el calor. Las aplicaciones más ventajosas de PO son por consiguiente las que transforman las cargas de hidrocarburos consistentes en restos de hidrocarburos pesados procedentes del tratamiento del aceite que no puede transformarse en gas de síntesis por medio de las tecnologías catalíticas SR y STR. La tecnología PO puede utilizar aire, aire enriquecido u oxígeno como agente oxidante, pero es preferible utilizar oxígeno puro para limitar la formación de restos carbonosos que, aunque tolerados se forman en un porcentaje que aumenta al aumentar en el contenido de N<sub>2</sub> en la mezcla de reacción y las proporciones menores de vapor/carbono y H/C en la carga de hidrocarburos. Los residuos carbonosos, sin embargo, se eliminan con operaciones de lavado del gas de síntesis. Debido a las altas temperaturas en la cámara de combustión, la presencia de N<sub>2</sub> produce posteriormente la formación de NO<sub>x</sub>.

Una tecnología que no se utiliza todavía extensamente pero que frecuentemente es objeto de proyectos de I+D es la oxidación catalítica parcial (CPO) con un tiempo de contacto breve. Esto permite la producción de gas de síntesis procedente del aire y de un gran número de reactivos hidrocarbonados sin formación de subproductos no deseados tales como los residuos carbonosos y NO<sub>x</sub>.

La CPO con un tiempo de contacto breve se basa en la reacción



ligeramente exotérmica. La reacción se estudió para convertir el NG en gas de síntesis incluyendo además proporciones bajas de vapor/carbono, oxígeno/carbono y utilizando aire, aire enriquecido u oxígeno como agente oxidante. Este proceso permite evitar la mayoría de las reacciones que conducen a la formación de residuos carbonosos. Ya que las reacciones tienen lugar a temperaturas inferiores a 1400°C, no se forma NO<sub>x</sub> incluso si se utiliza aire como agente oxidante.

El procedimiento para la producción de gas de síntesis con un tiempo de contacto se describe en varios documentos de la bibliografía científica y de patentes: (a) M. Bizzi, L. Basini, G. Saracco, V. Specchia, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2003), 42, 62-71 "Modelling a transport phenomena limited reactivity in a short contact time catalytic partial oxidation"; (b) L. Basini, K. Assberg-Petersen, A. Guarinoni, M. Oestberg, *Catalysis Today* (2001) 64, 9-

20 “Catalytic Partial Oxidation of Natural Gas at Elevated Pressure and Low Residence  
Time”; (c) H. Hickman, L.D Schmidt, J. Catal. 138 (1992) 267; (d) D.Hichman, L.D.  
Schmidt Science, 259 (1993) 343; (e) L. Basini, G. Donati documento WO 97/37929; (f)  
Sanfilippo, Domenico; Basini, Luca; Marchionna, Mario; EP-640559; (g) D. Schaddenhorst,  
5 R.J. Shoonebeek; WO 00/00426; (h) K.L. Hohn, L.D. Schmidt, S. Reyes, J.S. Freeley, WO  
01/32556; (i) A.M. Gaffney, R. Songer, R. Ostwald, D. Corbin, documento WO 01/36323.

Se ha descubierto un procedimiento de CPO con tiempo de contacto breve para la  
producción de gas de síntesis a partir de mezclas tanto de combustibles gaseosos (gas  
natural y/o LPG) como de combustibles líquidos seleccionados de entre gasóleos de baja  
10 calidad con un alto contenido de aromáticos y azufre y también posiblemente de entre  
restos pesados de la destilación de aceite que contienen también compuestos sulfurados  
tal como se define en la reivindicación 1.

El procedimiento descrito es también capaz de transformar fracciones de  
hidrocarburos que no pueden utilizarse por otras tecnologías catalíticas conocidas (SR y  
15 ATR) y que pueden convertirse solamente en gas de síntesis mediante la tecnología PO  
pero con altos consumos de energía y de costes de inversión.

Mediante los procesos CPO de tiempo de contacto breve, ha sido posible  
transformar hidrocarburos líquidos con un alto contenido en aromáticos y azufre en gas de  
síntesis evitando la formación de restos carbonosos y  $\text{NO}_x$  utilizando aire, aire enriquecido  
20 u oxígeno como agentes oxidantes. Las condiciones del procedimiento bajo las que se  
efectuaron estas transformaciones permiten una eficacia energética mucho mayor que las  
de la PO no catalítica. Las características de los reactores utilizados permiten definir  
soluciones tecnológicas con costes de inversión reducidos con respecto a los de los  
procesos de PO no catalíticos.

25 Las características de los procesos CPO descritos en la presente memoria son  
también adecuadas para ser utilizadas para tratar diferentes corrientes de refinería, ya  
sean puras o mezcladas entre sí, para producir  $\text{H}_2$ . Esta posibilidad es útil ya que en las  
refinerías hay necesidad tanto de aumentar la disponibilidad de hidrógeno para realizar  
procesos de hidrot ratamiento como también necesidad de enriquecer varias corrientes de  
30 hidrocarburos tales como los gases de refinería, gasóleos de baja calidad con un alto  
contenido de aromáticos, tales como los aceites cíclicos ligeros (LCO) y aceites cíclicos  
pesados (HCO) y fuelóleos. Los gases de refinería por lo general se queman mientras que  
los gasóleos LCO y HCO que tienen un alto contenido de azufre se utilizan principalmente

como combustibles o agentes fluidificantes de fuelóleos.

La única tecnología hasta ahora capaz de utilizar todas estas cargas de hidrocarburos es la PO. Debe señalarse, sin embargo, que la producción de gas de síntesis a partir de gasóleos en general y a partir de LCO y HCO en particular (que tienen cantidades de aromáticos incluso mayores del 70% en peso y proporciones de H/C también inferiores a 1), requiere la utilización de oxígeno puro o aire muy enriquecido y cantidades considerables de vapor para reducir la formación de restos carbonosos. El vapor es también necesario para aumentar el contenido en H<sub>2</sub> en el gas de síntesis producido que de lo contrario contienen predominantemente CO. Estas características crean altos costes de inversión y operación que hacen que la producción de hidrógeno de estas corrientes de refinería no sea económica.

Los procesos de CPO con tiempo de contacto breve, por otra parte, permiten que la síntesis de gas y de hidrógeno se produzca con costes económicamente sostenibles, partiendo además de gasóleos pesados con alto contenido de aromáticos, y de fuelóleos.

Los procesos de CPO pueden utilizar oxígeno, aire enriquecido o aire y, además en ausencia de vapor, se reduce mucho la formación de compuestos carbonosos en el gas de síntesis que se producen a temperaturas mucho más bajas que las de los procesos de PO, mejorando de este modo la eficacia de las recuperaciones térmicas y permitiendo la utilización de sistemas de intercambio a coste más bajo.

Los procesos de CPO permiten además la utilización de mezclas de hidrocarburos gaseosos y líquidos que contienen además compuestos sulfurados. Los compuestos sulfurados se convierten entonces en H<sub>2</sub>S y puede eliminarse fácilmente del gas de síntesis producido evitando de este modo operaciones más costosas para la hidrodesulfuración de los reactivos.

El proceso, objeto de la presente invención, para la oxidación catalítica parcial de combustibles líquidos, seleccionados de entre gasóleos de baja calidad con un alto contenido de aromáticos y azufre junto con combustibles gaseosos, seleccionados de entre gases de refinería, gas natural y/o LPG, mediante un sistema catalítico adecuado comprende las etapas siguientes:

- premezclar y calentar opcionalmente a temperaturas comprendidas entre 25 y 400°C, los reactivos consistentes en dichos gasóleos líquidos de baja calidad, dichos hidrocarburos gaseosos y oxígeno o aire enriquecido con oxígeno,

opcionalmente en presencia de vapor y/o CO<sub>2</sub>;

- hacer reaccionar la mezcla de reactivos en la zona catalítica, a temperaturas de entrada que oscilan entre 50 y 500°C y a velocidades espaciales que oscilan entre 1.000 y 1.000.000 lN de reactivos/l cat x h, alcanzando temperaturas a la salida del lecho catalítico comprendidas entre 450 y 1350°C.

5

Los combustibles líquidos pueden atomizarse y/o mezclarse en la corriente de combustibles gaseosos y en la corriente oxidante mediante dispositivos adecuados (sistemas Venturi, sistemas de inyección, etc.).

10

Además, pueden utilizarse también en la mezcla corrientes sólidas consistentes en residuos pesados de destilación de aceite: antes de mezclarse con la mezcla de reacción, estos residuos pesados se fluidifican preferentemente mediante tratamiento térmico o por dilución con gasóleos adecuados.

15

El sistema catalítico consiste preferentemente en óxidos, oxinitruros o nitruros, carburos u oxicarburos que contienen uno o más elementos seleccionados de entre Rh, Ru, Ir, Pt, Ni, Fe, Co y Mo.

El contenido de metales en los óxidos, nitruros u oxinitruros, está preferentemente en una cantidad que oscila entre 0,05 y 15% en peso.

Los nitruros pueden consistir en:

20

- AlN, CO<sub>3</sub>N, CR<sub>2</sub>N, Fe<sub>4</sub>N, Mn<sub>4</sub>N, MoN, TiN, WN, VN
- nitruro de silicio Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (F.K. Van Dijen, A. Kerber, U. Voigt, W. Pfeiffer, M. Schulze, en "Key Engineering Materials". Vols. 89-91, M. J. Hofmann P. F. Becher y G. Petzow Eds. *Trans. Tech.* 1994, págs. 19-28); H. Lange, G. Wotting, H. Winter, *Angew. Chem.* 1991, 103, 1606)
- sistemas Si-N-B o sistemas Si-B-N-C tales como Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub> y SiBN<sub>3</sub>C (H.P. Baldus y M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 328)
- sistemas consistentes en capas de nitruros de aluminio depositadas en transportadores de óxido mediante epitaxia de la capa atómica o depósito químico con vapor con los procedimientos descritos en las siguientes referencias: (M.E. Bartram, T.A. Michalske, J.W. Rogers, T.M. Mayer *Chem. Mater.*, 1991, 3, 353; M.E. Bartram, T.A. Michalske, J.W. Rogers, R.T. Paine. *Chem. Mater.*, 1993, 5, 1424; C. Soto, V. Boiadjev, W.T. Tysoe. *Chem. Mater.*, 1996, 8, 2359).

30

La relación entre moles de vapor/moles de átomos de carbono de hidrocarburo (vapor/C) a la entrada de la zona catalítica está comprendida preferentemente entre 0 y 2; más preferentemente entre 0,1 y 1,0 y la proporción entre los moles de oxígeno molecular/moles de átomos de carbono de hidrocarburo ( $O_2/C$ ) oscila preferentemente entre 0,1 y 0,8, más preferentemente entre 0,25 y 0,75.

Los catalizadores, además, pueden formarse como píldoras o como monolitos esponjosos o en panel de miel.

Un procedimiento para obtener los catalizadores, consiste en sumergir las partículas o monolitos que forman los vehículos del catalizador en una solución orgánica de un compuesto organometálico tales como, por ejemplo,  $Rh_4(CO)_{12}$ ,  $Rh_6(CO)_{16}$ ,  $Rh(CH_3COCHCOCH_3)_3$ ,  $Ru_3(CO)_{12}$ ,  $Ir_4(CO)_{12}$ ,  $Ir(CH_3COCHCOCH_3)_3$ ,  $Pt(CH_3COCHCOCH_3)_2$ ,  $Co_4(CO)_{12}$ ,  $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ ,  $Ni(CH_3COCHCOCH_3)_2$ .

La interacción entre las moléculas organometálicas disueltas en el disolvente orgánico y los puntos activos del óxido, nitruro u oxinitruro, carburo u oxicarburo, origina su descomposición y el anclaje de las especies metálicas en la superficie del sólido. El disolvente puede eliminarse a continuación y secarse el sólido. El material obtenido de este modo es ya capaz de utilizarse en reacciones de CPO sin ningún tratamiento más de calcinación térmica.

Además de este procedimiento, se ha comprobado que los catalizadores pueden producirse también por procedimientos que utilizan soluciones acuosas de sales inorgánicas de metales nobles y/o de transición, tales como, por ejemplo, nitratos, cloruros y oxalatos. En este caso, la solución acuosa se deposita en los vehículos hasta que se alcanzan condiciones de humectabilidad incipiente. El sistema obtenido de este modo se seca a continuación y se calcina en condiciones de temperatura que descomponen el precursor inorgánico.

El procedimiento descrito anteriormente que utiliza un sistema catalítico preferentemente en forma de píldoras, puede dar además resultados mejorados cuando se realiza con equipo especial, es decir, el reactor reivindicado por el mismo solicitante en la solicitud de patente [MI96/A000690], que permite que se realicen las reacciones de oxidación catalítica parcial a altas presiones (10-50 atm) y a velocidades espaciales (50.000-5.000.000 NI/kg cat/h), manteniendo las velocidades lineales de los gases de reactivo en valores mayores que las velocidades de la llama, particularmente en el área de

entrada del lecho catalítico, evitando también caídas de presión debidas a la expansión de la mezcla de reacción gaseosa.

Más detalles de dicho equipo se proporcionan tanto en la solicitud de patente presentada anteriormente [MI96/A000690] como también en la solicitud de patente

5

MI98/A000440 presentada por el mismo solicitante.

Se proporcionan algunos ejemplos que, sin embargo, no deben considerarse como limitativos del alcance de la presente invención.

### **EJEMPLO 1**

10

Se utiliza un reactor como el esquematizado en la Figura 1, que contiene una zona de entrada de un hidrocarburo líquido, consistente en un inyector análogo al que se adapta en un motor de combustión interna mediante el que el líquido se atomiza en un área subyacente a la que se alimentan también las corrientes de aire, gas natural y vapor.

15

La corriente obtenida de este modo se pasa a través de una pantalla térmica consistente en esferas de material cerámico que impiden que el calor de radiación que llega de la zona catalítica se difunda en la mezcla de reactivos.

20

El lecho catalítico consiste en esferas con un núcleo central de alúmina alfa en el que se genera una capa externa de óxidos de aluminio y magnesio mezclados. Las sales metálicas de Ni y Ru se depositan en esta capa externa mediante un proceso de impregnación por humectabilidad incipiente. Las esferas se secan posteriormente y se calcinan a temperatura elevada, descomponiendo las sales metálicas. Tras la calcinación, el material contiene agregados metálicos de Ni y Ru, cuyos porcentajes en peso son 2 y 0,5% respectivamente.

25

Corriente abajo del lecho catalítico, existe un sistema de refrigeración rápida del gas que impide las reacciones de desproporción del monóxido de carbono con la formación de restos carbonosos y CO<sub>2</sub>.

30

Las reacciones se desencadenan calentando selectivamente la zona catalítica a 5 atm con resistencias eléctricas localizadas en la pared refractaria circundante y alimentando en primer lugar una corriente de NG y posteriormente aire. Cuando la proporción de O<sub>2</sub>/C en la corriente de reactivos ha recibido el valor de 0,6 v/v se alimenta un gasóleo de LCO (aceite cíclico ligero), con la composición descrita en la Tabla 1 y vapor.

Tabla 1

ANALISIS	PROCEDIMIENTO	U.M.	LCO (DO 693)
Azufre	ASTM D-1552	% en peso	0,83
Nitrógeno	ASTM D-4629	ppm	558
Densidad @ 15°C	ASTM D-4052	g/cm	0,9688
Aromáticos (HPLC)	EN 12916/00		
Monoaromáticos		% en peso	6,5
Diaromáticos		% en peso	54,6
Triaromáticos		% en peso	10,1
Poliaromáticos		% en peso	64,7
Aromáticos totales		% en peso	71,2

5 Las corrientes de reactivo se ajustan a continuación a fin de obtener en condiciones estacionarias, una proporción de  $O_2/C = 0,70$  v/v, una proporción de vapor/C = 0,27 y una cantidad equivalente de átomos de carbono en las corrientes de NG y LCO. Por último, la presión del medio de reacción se aumenta hasta 10 atm.

Una vez se han alcanzado las condiciones estacionarias, la composición del gas de síntesis obtenida corresponde a las especificadas en la Tabla 2.

10

Tabla 2

	Volumen %
CH <sub>4</sub>	1,65
CO	15,50
CO <sub>2</sub>	3,71
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,03
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,00
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0,01
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,00
C <sub>4</sub>	0,01
C <sub>5</sub>	0,00
C <sub>6+</sub>	0,00
N <sub>2</sub>	63,47
H <sub>2</sub>	15,55

**EJEMPLO 2**

El mismo dispositivo adaptado en el Ejemplo 1 se utilizó para convertir una mezcla de NG, LCO, aire y vapor en gas de síntesis con un catalizador consistente en un vehículo de alúmina alfa en el que en primer lugar se deposita una capa externa de óxidos de Mg y Al y posteriormente sales de Ni y Rh por el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, a fin de obtener, después de secado y calcinación porcentajes en peso de los metales que corresponden a 1,5 y 0,5% respectivamente.

La mezcla reactiva tiene las siguientes proporciones de alimentación general  $O_2/C = 0,65$  v/v, vapor/C = 0,27 v/v. Además, las corrientes de reactivos NG y LCO fueron tales como para alimentar por unidad de tiempo el mismo número de átomos de carbono a la zona de reacción. Las reacciones se desencadenaron con el procedimiento ya descrito en el Ejemplo 1 a 5 atm y, una vez se habían alcanzado las condiciones estacionarias, la presión se aumentó posteriormente hasta 10 atm. La composición del gas de síntesis obtenido se especifica en la Tabla 3.

**Tabla 3**

	Volumen %
CH <sub>4</sub>	2,99
CO	15,52
CO <sub>2</sub>	3,38
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,27
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,09
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0,13
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,01
C <sub>4</sub>	0,00
C <sub>5</sub>	0,00
C <sub>6+</sub>	0,00
N <sub>2</sub>	62,26
H <sub>2</sub>	15,15

**EJEMPLO 3**

En este caso, se utilizó un dispositivo en el que el reactivo de hidrocarburo se atomizó aprovechando el efecto Venturi en un sistema esquematizado en la Figura 2.

5 La carga de hidrocarburos líquidos se obtuvo en este caso mezclando un fuelóleo (BTZ) que contenía menos de 200 ppm de Ni y V cuyas características se incluyen en la Tabla 4 con 20% en volumen de gasóleo de LCO cuya composición se especifica en la Tabla 1. Los catalizadores utilizados se prepararon depositando en un vehículo esferoidal de alúmina alfa modificado con una capa externa de óxidos de Al y Mg, metales activos  
10 consistentes en Ni, Co, Rh partiendo de una solución orgánica de  $Rh_4(CO)_{12}$ ,  $Co_4(CO)_{12}$  y  $Ni(CH_3COCHCOCH_3)_2$ .

**Tabla 4**

ANALISIS	METODO	U.M.	BTZ
Azufre	ASTM D-1552	% en peso	1,2
Densidad @ 15°C	ASTM D-4052	g/cm	0,9686
Aromáticos	EN 12916/00	% en peso	85

15 La composición a la entrada del reactor en la que se alimentaron BTZ, LCO, NG, vapor y aire, se definió de modo que: a) vapor/C = 0,5 v/v, b)  $O_2/C = 0,65$  v/v y el número de átomos de carbono en la corriente gaseosa era igual al número de átomos de carbono en la corriente de LCO+BTZ.

20 La composición del gas de síntesis a la salida del reactor se incluye en la Tabla 5.

**Tabla 5**

	Volumen %
CH <sub>4</sub>	2,52
CO	16,87
CO <sub>2</sub>	3,81
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,25
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,03
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0,09
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,01
C <sub>4</sub>	0,01
C <sub>5</sub>	0,00
C <sub>6+</sub>	0,00
N <sub>2</sub>	62,65
H <sub>2</sub>	14,32

**EJEMPLO 4**

5 En este caso, se utilizó para análisis el dispositivo adoptado en los Ejemplos 1 a 3,  
 con un catalizador que contiene 0,5% de Rh y 3% en peso de Ni depositado sobre un  
 vehículo de nitruro de silicio, reacciones de reformado de una mezcla de LCO y un gas de  
 refinera cuya composición se especifica en la Tabla 6. Se establecieron relaciones de  
 alimentación de modo que  $O_2/C = 0,56$  v/v, una vapor/C = 0,2 v/v y los moles de carbono  
 contenidos en la corriente LCO correspondían a los moles de carbono contenidos en el  
 10 gas de refinera.

**Tabla 6**

	Volumen %
H <sub>2</sub>	44,7
C <sub>1</sub>	24,3
C <sub>2</sub>	15,0
C <sub>3</sub>	8,0
C <sub>4</sub>	7,0
C <sub>5+</sub>	1,0

15 El gas síntesis obtenido tenía la composición indicada en la Tabla 7.

**Tabla 7**

	Volumen %
CH <sub>4</sub>	0,67
CO	16,75
CO <sub>2</sub>	2,96
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0
C <sub>4</sub>	0
C <sub>5</sub>	0
C <sub>6+</sub>	0
N <sub>2</sub>	45,68
H <sub>2</sub>	29,41

Reivindicaciones

5 1. Procedimiento para la oxidación catalítica parcial de combustibles líquidos, seleccionados de entre gasóleos de baja calidad con un elevado contenido de aromáticos y azufre, junto con combustibles gaseosos, seleccionados de entre gases de refinería, gas natural y/o LPG, mediante un sistema catalítico adecuado comprende las etapas siguientes:

- 10 • premezclar los reactivos constituidos por dichos gasóleos líquidos de baja calidad, dichos hidrocarburos gaseosos y oxígeno o aire enriquecido con oxígeno;
- 15 • hacer reaccionar la mezcla de reactivos en la zona catalítica, a temperaturas de entrada están comprendidas entre 50 y 500°C y a velocidades espaciales que están comprendidas entre 1.000 y 1.000.000 IN de reactivos/l cat x h, alcanzando temperaturas a la salida del lecho catalítico que están comprendidas entre 450 y 1350°C.

20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que, los residuos pesados de la destilación de aceite están también presentes entre los reactivos.

25 3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que, los residuos pesados de la destilación de aceite se mezclan con los reactivos después de fluidizarse mediante tratamiento térmico o por dilución con gasóleos adecuados.

30 4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el sistema catalítico está constituido por óxidos, oxinitruros, nitruros, carburos y/u oxicarburos que contienen uno o más elementos seleccionados de entre Rh, Ru, Ir, Pt, Ni, Fe, Co y Mo.

35 5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que, entre los reactivos, la relación entre moles de vapor/moles de átomos de carbono de hidrocarburo a la entrada de la zona catalítica está comprendida entre 0 y 2 y la proporción entre los moles de oxígeno molecular/moles de átomos de carbono de hidrocarburo está comprendida entre 0,1 y 0,8.



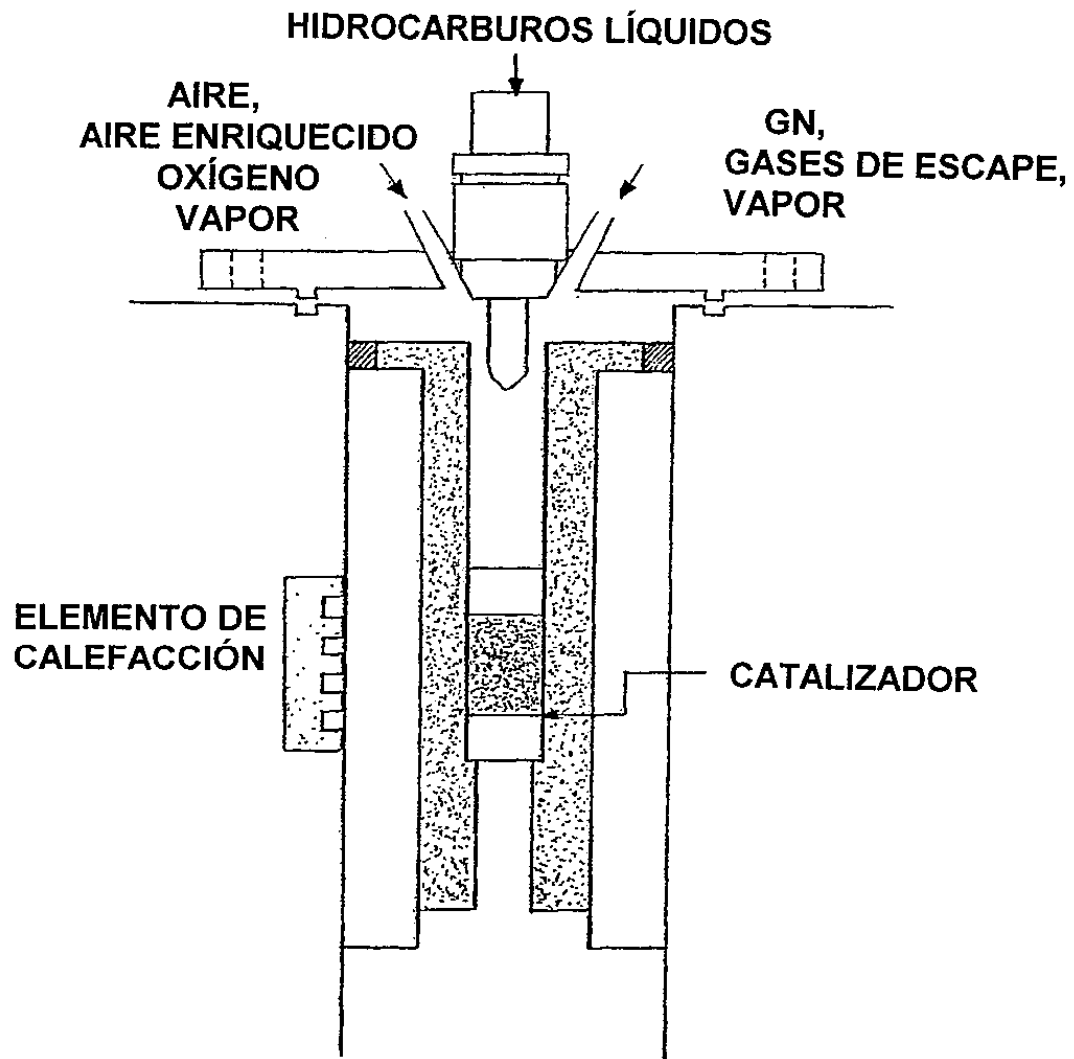


Fig.1

Fig.2

