

PATENTE DE INVENCION
=====

I.C.I. Case No. B. 16893
=====

301697



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para tratar una mezcla gaseosa".

Solicitante:

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, Inglaterra.

5. Este invento se refiere a un procedimiento para tratar gases que contengan uno o más óxidos de carbono e hidrógeno, con objeto de impedir las reacciones indeseadas entre los óxidos de carbono y el hidrógeno, en presencia de metales calen-



tados.

- De acuerdo con este invento, se proporciona un procedimiento para tratar una mezcla gaseosa del tipo indicado a continuación, que contenga uno ó más óxidos de carbono e hidrógeno, con objeto de impedir las reacciones indeseadas en una instalación en la que una mezcla gaseosa de la índole mencionada, entra en contacto, a una temperatura formadora de carbonilo, con uno ó más metales susceptibles de formar carbonilos metálicos volátiles y, luego, se halla a una temperatura de descomposición del carbonilo metálico, que comprende al añadir a estas mezclas gaseosas, antes de ponerse en contacto con un depósito metálico resultante de la descomposición de un carbonilo metálico, una cantidad de veneno de catalizador, suficiente para empobrecer el efecto catalítico de dicho depósito metálico, para una reacción indeseada.
- 5.
 - 10.
 - 15.

- Por mezcla gaseosa del tipo indicado, se hace referencia a una rigurosamente puerificada de venenos de catalizador, por ejemplo cuando se ha desulfurado rigurosamente, o cuando se ha obtenido partiendo de metales primitivos rigurosamente desulfurados, especialmente hidrocarburos de alimentación tales como gas natural, gas de petróleo licuado o productos líquidos de destilación del petróleo. En especial, en la producción, por ejemplo por reforma catalítica de nafta desulfurada, de una mezcla monóxido de carbono-hidrógeno, para la producción de metanol, se cree que se forman carbonilos de níquel
- 20.
 - 25.
 - 30.



- y de hierro mientras los gases están en contacto - con partes de la instalación construida con aleaciones que contengan níquel y hierro, a temperaturas - de hasta 100°C, y que se descomponen mientras los - gases se calientan a la temperatura conveniente para la síntesis del metanol. Cualquiera que sea el mecanismo del proceso, los depósitos de níquel y de - hierro y de sus compuestos, por ejemplo óxidos, se forman en partes de la instalación que se encuentran a unos 200°C ó a temperaturas superiores y estos metales y compuestos pueden catalizar la reacción de metanización entre el monóxido de carbono y el hidrógeno. El metano que se produce representa un - desperdicio de hidrógeno y de monóxido de carbono, ya que es inerte en la síntesis ulterior del metanol. Esta reacción de metanización es además energicamente exotérmica y dá lugar a indeseables aumentos de temperatura.

- El veneno del catalizador puede ser convenientemente un compuesto de azufre en el que éste último sea divalente, o se transforme en divalente por reacción con otros componentes de la mezcla gaseosa. Los compuestos adecuados de azufre, son, por ejemplo, sulfuro de hidrógeno, tiofenos, mercaptanos por ejemplo etil-mercaptán, tioéteres, por ejemplo sulfuro de dietilo o los bien conocidos venenos de catalizadores, disulfuro de carbono y óxisulfuro de carbono. Si se desea, pueden utilizarse otros muchos venenos conocidos.

- El veneno del catalizador se añade conve-



- nientemente haciendo que se ponga en contacto la mezcla gaseosa con una solución sobre la cual el veneno ejerce una reducida presión de vapor. o inyectando el veneno en el gas, con preferencia en una forma diluida. El modo de adición reivindicado del veneno, no incluye sin embargo la mezcla de una cantidad apreciable, por ejemplo más del 5% en volumen, de una corriente de gas de síntesis que contenga el veneno.
- 5.
10. La concentración del veneno de catalizador, puede corresponder convenientemente, por moles, al orden de 0,1 a 1. por ejemplo, de 0,1 a 0,3 mg de sulfuro de hidrógeno por m³ de gas calculado a 0°C y una atmósfera absoluta. La concentración mínima eficaz, será la utilizada en general y se determina mejor por experimentación para la instalación de que se trate y para el veneno a emplear. Si el azufre o sus compuestos se hallan ya presentes, el contenido de azufre añadido puede ser correspondentemente inferior. Este orden de concentración es suficiente para empobrecer las pequeñas cantidades de metal calentado que catalizan las reacciones indeseadas, pero carece de efecto apreciable sobre muchos catalizadores empleados en los procesos siguientes. Así una cantidad de veneno de esta naturaleza, no tiene efecto apreciable sobre los catalizadores zinc-cromo utilizados en la síntesis del metanol; sin embargo, si se emplea un catalizador cobre-zinc-cromo, más sensible al azufre, puede ser conveniente adoptar medidas, por ejemplo apelando a
- 15.
- 20.
- 25.
- 30



un "protector de catalizador" para eliminar por lo menos parte del azufre añadido, inmediatamente antes de que este alcanza el catalizador de síntesis,

5. El punto en el que se añade el veneno del catalizador, es, con preferencia, después de cualesquiera otros tratamientos catalíticos que hayan experimentado el gas o los reactivos de que se forma, durante su producción, dado que, en general el veneno añadido puede afectar perjudicialmente algunos catalizadores para estos tratamientos. En la síntesis del metanol utilizando gas producido por la reforma térmica de hidrocarburos, es corriente eliminar el bióxido del carbono de gas, antes de realizar la mencionada síntesis; en una reforma del proceso de este invento, el veneno del catalizador se añade convenientemente durante la etapa de depuración en la que se elimina el dióxido del carbono; el veneno del catalizador se introduce con preferencia en forma de sulfuro de sodio disuelto en el líquido de depuración. Como otra variante, puede inyectarse en la corriente de gas un compuesto de azufre, por ejemplo una solución metanólica débil de disulfuro de carbono entre el absorbedor de dióxido de carbono y el cambiador de calor situado antes del convertidor de síntesis de metanol. Como variante, pero menos convenientemente, el veneno del catalizador puede añadirse durante una fase más primitiva, por ejemplo en una instalación de reforma térmica del hidrocarburo después de la primera etapa de reforma. Este invento, no incluye sin embargo la introducción del -
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- veneno del catalizador llevando a cabo este proceso de reforma por vapor, de los hidrocarburos normalmente líquidos y daseosos, que comprende la reacción entre un hidrocarburo o mezcla con ellos, y vapor a
5. la temperatura elevada, a la presión atmosférica o superior, en presencia de un catalizador de la reforma térmica, caracterizado por hallarse presente - en hidrocarburo o mezcla de hidrocarburos de reacción
10. una o más impurezas que contengan azufre en una concentración total correspondiente a 1 - 10 partes por millón, de azufre, en peso. Este último proceso constituye el objeto de la Patente británica No. 908.505 de la misma sociedad solicitante.

EJEMPLO.-

15. Una mezcla de gas constituida por 62% de - hidrógeno, 18% de monóxido de carbono, 10% de dióxido de carbono, 10% de nitrógeno y gases inertes, en volumen, obtenida haciendo reaccionar destilados ligeros de petróleo/sulfurados, con vapor, sobre un catalizador de níquel sostenido o depositado, en un
20. convertidor exteriormente calentado, y ahaciendo reaccionar el gas resultante con una cantidad controlada de aire, se enfrió a 25°C y se depuró con agua a la presión absoluta de 10 atmósferas, para eliminar
25. el dióxido de carbono. La solución de depuración, - contenía una parte por millón, en peso, de sulfuro de sodio. El gas resultante, que en estas condiciones contenía 0,5 mg de H₂S por m³ se hizo pasar por tubos de acero dulce, a un cambiador de calor (tubo de
30. acero con 3% de cromo) en el que su temperatura se -

301697



- 7 -

5. elevó a 35°C, y luego a un sistema convertidor de -
síntesis del metanol. Esta, prosiguió con una conver-
sión aceptable y sin dificultad para mantener tempe-
raturas fijas. En operaciones en las que se omitió -
el sulfuro sódico, se observó que, de cuando en cuan-
do, la temperatura del gas que abandonaba el cambia-
dor de calor ascendía indeseablemente, disminuyendo
al mismo tiempo la conversión en metanol. En las pa-
redes internas de los tubos del cambiador de calor -
10. se hallaron depósitos de hierro y níquel metálicos -
y óxidos capaces de catalizar la reacción del mono-
xido de carbono con hidrógeno para dar metano.

15. En operaciones en las que la concentración
de sulfuro de sodio era inferior y proporcionaba un
contenido de H₂S de 0,12 mg/m³ en el gas de síntesis
se obtuvieron resultados igualmente satisfactorios.
Cuando el H₂S contenido disminuía a 0,09 mg/m³, se -
realizaban fluctuaciones pequeñas de temperatura, in-
dicando que la concentración de H₂S era insuficiente.

20.

N O T A

25. Descrita suficientemente la naturaleza del
invento así como la manera de realizarlo en la prác-
tica, debe hacerse constar que las disposiciones an-
teriormente indicadas son susceptibles a modificaci-
nes de detalle en cuanto no alteren su principio fun-
damental. También se hace constar que el invento -
corresponde a una solicitud de patente presentada en
Inglaterra con fecha 5 julio de 1.963 bajo el número
26723/63, acogiéndose por tanto a los beneficios que
30. le conceden los convenios internacionales en vigor,



siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre "Procedimiento para tratar una mezcla gaseosa"; caracterizándose por lo siguiente:

5.

1ª.- Procedimiento para tratar una mezcla gaseosa que contenga uno o más óxidos de carbono, e hidrógeno, a fin de impedir las reacciones indeseadas en una instalación en la que dicha mezcla de gas

10.

entra en contacto, a la temperatura de formación de carbonilos, con uno o más metales susceptibles de formar carbonilos metálicos volátiles, y luego se halla a una temperatura de descomposición del carbonilo metálico, caracterizado porque comprende el

15.

añadir a dicha mezcla de gas, antes de formar contacto con un depósito metálico resultante de la descomposición de un carbonilo metálico, una cantidad de veneno de catalizador suficiente para empobrecer el efecto catalítico de dichos depósitos metálicos, para una reacción indeseada.

20.

2ª.- Procedimiento según reivindicación 1, en el que el veneno del catalizador es un compuesto de azufre, en el que el azufre es divalente o se transforma en divalente por reacción con otros componentes de la mezcla gaseosa.

25.

3ª.- Procedimiento según reivindicación 2, en el que la concentración del compuesto de azufre corresponde, por moles, a 0,1 - 1 miligramo de sulfuro de hidrógeno por metro cúbico de gas.

30.

4ª.- Procedimiento según reivindicación 3,

301697



1964

- 9 -

5. en el que la concentración del compuesto de azufre -
calculada en forma de H_2S es del orden de 0,1 a 0,3
miligramos por metro cúbico de gas, calculada a una
temperatura de $0^{\circ}C$ y a una presión de 1 atmósfera -
absoluta.

5s.- Procedimiento para tratar una mezcla
gaseosa; tal y como queda substancialmente descrito
en la presente memoria.

10. Esta memoria consta de NUEVE hojas, escri-
tas a máquina por una sola cara.

Madrid 4 JUL 1964

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. GOMEZ AGUIRRE Y MODEY