

504618

P.- 33.728

U.S. 538.939



47

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
e n
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Elizabeth, Nueva Jersey, Estados Unidos de América, por:

"UN METODO PARA CALENTAR UN GAS QUE CONTIENE MONOXIDO DE CARBONO EN CONTACTO CON UN MATERIAL SUSCEPTIBLE DE CATALIZAR LA REVERSION DE MONOXIDO DE CARBONO A DIOXIDO DE CARBONO Y CARBONO"

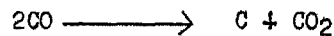
Este invento se refiere al caldeo de gases. Más particularmente, se refiere al caldeo de un gas que contiene monóxido de carbono.

5 La utilización de gases que contienen monóxido de carbono es común a numerosos procedimientos químicos. En muchos de estos procedimientos es necesario calentar el gas desde bajas temperaturas, por ejemplo la ambiente, hasta temperaturas relativamente altas, que oscilan por ejemplo desde más de aproximadamente 649°C a aproximadamente 816°C. Un ejemplo de estos procedimientos es la utilización de monóxido de carbono en un gas -
10



reductor, por ejemplo, a utilizar en la reducción directa de minerales oxidicos. Así es conocido utilizar monoxido de carbono solo o con otros gases reductores tales como hidrogeno, o gases inertes, por ejemplo nitrogeno, o ambos, a temperaturas superiores a aproximadamente 649°C para reducir minerales de hierro oxidicos a hierro metálico. En estos procedimientos de reducción de mineral es deseable calentar el gas reductor haciendolo pasar a través de tubos cambiadores de calor en un horno.

Sin embargo, el caldeo de gases que contienen monoxido de carbono a estas altas temperaturas puede presentar graves problemas. Así, cuando se calienta a través de ciertos margenes de temperatura mientras está en contacto con materiales cataliticos tales como metales ferrosos, el monoxido de carbono experimenta una reacción de reversión para dar carbono y dióxido de carbono:



El margen exacto de temperaturas en que cualquier gas dado experimenta reversión depende, entre otras cosas, de las concentraciones de monoxido de carbono y de dióxido de carbono y de la presión del sistema. Generalmente, sin embargo, en los margenes de concentración de gas y de presión convencionalmente utilizados en instalaciones de caldeo de gas reductor, aparecen graves problemas de regeneración solo a temperaturas que oscilan entre aproximadamente 482 y aproximadamente 816°C particularmente entre aproximadamente 482 y aproximadamente 705°C. A temperaturas inferiores a aproximadamente 482°C, la cinetica de la reversión es tan lenta que la deposición de carbono es generalmente nula. A temperaturas más altas el equilibrio de la reacción de reversión se desplaza hacia la izquierda en una extensión tal que la reversión aparece solo a muy altas presiones o concen-



traciones en monoxido de carbono.

5 Para cualquier serie dada de condiciones, la temperatura por encima de la cual se evita la reversión, puede ser determinada a partir de consideraciones de equilibrio. Así, en el equilibrio la formación de carbono por reversión será gobernada de acuerdo con la ecuación:

$$\frac{P_{CO_2}}{(P_{CO})^2} = K$$

10 en la que P_{CO_2} y P_{CO} son las presiones parciales de dióxido de carbono y de monóxido de carbono, respectivamente, y K es la constante de equilibrio termodinámico. En términos de concentraciones molares, esta se reduce a:

$$15 \quad \frac{Y_{CO_2}}{(Y_{CO})^2 P_T} = K$$

20 en que Y_{CO_2} e Y_{CO} son las fracciones molares respectivas de dióxido de carbono y de monóxido de carbono y P_T es la presión del sistema total. Así, la reversión tenderá a aparecer solamente a temperaturas para las que K sea mayor que

$$\frac{Y_{CO_2}}{(Y_{CO})^2 P_T} .$$

25 Los valores de K a las diversas temperaturas a través de las cuales los gases reductores pueden ser calentados típicamente en un procedimiento de reducción directa de mineral de hierro, están mostrados seguidamente.

	<u>T, °F.</u>	<u>K, ATM⁻¹</u>
	593	13.0
	649	2.8
	705	0.83
5	871	0.04

Dentro del margen crítico de temperaturas que conducen a la reversión para cualquier composición de gas y presión dadas, sin embargo, el monóxido de carbono en contacto con los tubos del cambiador de calor de metal ferroso puede liberar y depositar grandes cantidades de carbono libre, que pueden ensuciar o taponar el calentador o el equipo del procedimiento situado aguas abajo.

Todavía peor, la reacción de reversión puede liberar una especie de carbono particularmente reactiva que reacciona con las superficies metálicas de los tubos del cambiador de calor o de otros equipos, causando una desintegración en forma de polvo del metal. Este fenómeno, conocido como carburación catastrófica, da como resultado una grave corrosión que puede ser no solo económicamente indeseable, sino que también puede dar como resultado condiciones de trabajo inseguras, particularmente a altas presiones.

Otro problema causado por la reversión del monóxido de carbono es la formación de dióxido de carbono. Este puede ser particularmente agudo donde el gas que contiene monóxido de carbono haya de ser utilizado como gas reductor, ya que la conversión de monóxido de carbono a dióxido de carbono puede disminuir drásticamente el potencial reductor del gas. Esto, entre otras cosas, disminuye la eficacia global de un procedimiento de reducción de mineral y disminuye el rendimiento en metal o el porcentaje de transformación en metal del producto.



Así, el objeto principal de este invento es mitigar, y en ciertos casos eliminar, la reversión del monóxido de carbono al calentar gases que contienen monóxido de carbono en contacto con materiales que catalizan dicha reacción de reversión.

5 El invento considera el caldeo de gas que contiene monóxido de carbono mientras está en contacto con un material catalítico haciendo reaccionar una porción del gas con oxígeno. Una porción suficiente de gas es hecha reaccionar con oxígeno para generar calor para elevar la temperatura global del gas, es
10 decir la temperatura de la mezcla resultante de gas sin reaccionar y productos de reacción gaseosos, a través del margen de temperaturas que conducen a reversión del monóxido de carbono. Los gases son calentados a través de dicho margen en un periodo de tiempo menor de aproximadamente 1 segundo y preferiblemente en un
15 espacio de tiempo que oscila entre aproximadamente 0,001 y aproximadamente 0,1 segundos, para hacer mínima o eliminar la reversión del monóxido de carbono.

La porción de gases que contienen monóxido de carbono que han de hacerse reaccionar con oxígeno puede ser hecha optima o mínima si los gases son primeramente precalentados, en lo
20 que se desee, hasta la temperatura máxima por debajo del margen de temperaturas que conducen a reversión del monóxido de carbono.

En una realización preferida de este invento, el gas que contiene monóxido de carbono es precalentado hasta una temperatura dentro del margen entre aproximadamente 315 y aproximadamente
25 482°C, preferiblemente entre aproximadamente 399 y 455°C antes de poner en contacto y hacer reaccionar con oxígeno la porción de gas. Dicho precalentamiento se puede lograr de cualquier manera convencional, por ejemplo utilizando hornos de combustión o cambiadores
30 de calor con vapor de agua a alta temperatura ordinarios.



Preferiblemente, se hacen reaccionar entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 0,06 moles de oxígeno por cada mol de gas que contiene monóxido de carbono. Más preferiblemente, precalentando los gases reductores hasta aproximadamente

5 315-482°C, solo se requieren aproximadamente 0,01 a 0,03 moles de oxígeno por cada mol de gas que contiene monóxido de carbono. Cuando los gases calientes han de ser utilizados como agentes reductores, es particularmente deseable hacer mínima la adición de oxígeno. El oxígeno reacciona con una porción de los gases

10 reductores disponibles, por ejemplo hidrógeno o monóxido de carbono, o con ambos, para formar agua o dióxido de carbono o ambos disminuyendo esto, desde luego, el potencial reductor del gas. El oxígeno es precalentado preferiblemente hasta una temperatura que oscila entre aproximadamente 538°C y aproximadamente

15 816°C.

La cantidad precisa de oxígeno a reaccionar dependerá de la composición de gas exasta y de las temperaturas de precalentamiento. Así, el calor medio de reacción con oxígeno de los gases que contienen monóxido de carbono que tengan cantidades

20 sustanciales de hidrógeno, diferirá del calor de reacción medio del monóxido de carbono esencialmente puro. Similarmente, el calor específico de los gases variará con la composición. En cualquier caso la necesidad exacta de oxígeno puede ser determinada fácilmente por cálculos de equilibrio térmico o por una

25 mínima experimentación. Generalmente, sin embargo, si los gases que contienen monóxido de carbono son precalentados hasta una temperatura que oscile entre aproximadamente 399 y aproximadamente 455°C, solo se requieren aproximadamente 0,015 a 0,025 moles de oxígeno por mol de gas que contiene monóxido de carbono

30 para calentar la mezcla final a través del margen de temperaturas



que conducen a la reversión, aunque se puede añadir una pequeña cantidad adicional para compensar las pérdidas de calor a través del aislamiento, etc.

5 Se puede añadir oxígeno puro al gas que contiene monóxido de carbono o, alternativamente, se puede utilizar un gas que contenga oxígeno tal como aire.

10 Es importante que los productos calientes de la reacción de oxidación sean mezclados rápidamente con el resto del gas que contiene monóxido de carbono para calentarlo a través del margen crítico de temperaturas que conducen a la reversión, en un tiempo mínimo. Aunque se puede emplear cualquier medio convencional de mezclar gases, un método preferido comprende introducir de forma continua oxígeno (o gases que contienen oxígeno) en una corriente turbulenta de gas que contiene monóxido de carbono, inflamar y quemar el oxígeno con una porción del gas para producir
15 productos de reacción gaseosos calientes y mezclar rápidamente dichos productos gaseosos en la corriente turbulenta, para producir una corriente gaseosa total a una temperatura superior al margen de reversión.

20 Alternativamente, una porción del gas que contiene monóxido de carbono puede ser retirada y hecha reaccionar separadamente con oxígeno, y los productos de combustión calientes resultantes pueden ser introducidos entonces en la corriente principal turbulenta de gas.

25 Se puede emplear cualquier medio convencional de ignición o inflamación para iniciar la reacción de oxidación, por ejemplo un hilo de resistencia eléctrica, una bujía de encendido, etc. Un medio preferido de inflamación consiste en precalentar la corriente de oxígeno hasta una temperatura suficientemente alta para
30 originar la inflamación espontánea al entrar en contacto con los



gases que contienen monóxido de carbono. La temperatura necesaria de precalentamiento para el oxígeno dependerá, desde luego, de la composición exacta del gas que contiene monóxido de carbono; sin embargo, son generalmente adecuadas las temperaturas que
5 oscilan entre aproximadamente 649 y 871°C.

El invento será comprendido mejor con referencia a los siguientes ejemplos específicos.

Ejemplo 1.— Un gas reductor que comprende aproximadamente 80 moles % de monóxido de carbono, 6 moles % de dióxido de carbono, y el resto hidrógeno, es introducido en un tubo cambiador de calor de 50 mm de diámetro, a la temperatura ambiente y a la presión atmosférica. El tubo cambiador de calor está compuesto de acero inoxidable y está encerrado en un horno de combustión de fuego directo. La circulación turbulenta de gas es mantenida
10 alimentando la corriente gaseosa con un caudal de aproximadamente 97,6 kg por segundo y por metro cuadrado de sección transversal. El tubo cambiador de calor se extiende aproximadamente 12 metros más allá del horno, evacuando el gas a través de una conducción de chimenea o antorcha. Las lecturas del termopar en la salida
15 del horno indican una temperatura media del gas de aproximadamente 482°C. Se introduce aire precalentado a aproximadamente 816°C dentro de la conducción de gas reductor caliente por medio de una pequeña tobera cerca de la salida del horno adyacente, y ligeramente aguas abajo, del termopar. La velocidad de alimentación de
20 oxígeno es de aproximadamente 0,025 moles por cada mol de hidrógeno y de monóxido de carbono. El gas reductor se inflama espontáneamente y se quema con el oxígeno del aire en la punta de la tobera generando productos de reacción a las temperaturas de la llama de combustión. Una serie de termopares instalados aproximadamente 0,6 m aguas abajo de la tobera indican que la tempera-
25
30



tura del gas mezclado es de aproximadamente 871°C. El tiempo calculado para que los gases reductores pasen desde la tobera de oxígeno a los termopares situados aguas abajo es de aproximadamente 0,02 segundos. Después de 4 horas de trabajo continuo, se abren el cambiador de calor y la conducción de gas de salida. Un examen cuidadoso, sin embargo, no revela ninguna evidencia de deposición de carbono. Además, no hay ninguna señal de carburación catastrófica.

En agudo contraste con lo que antecede, cuando la cantidad de oxígeno inyectada es disminuida a 0,007 moles por cada mol de gas reductor, la temperatura de gas resultante disminuye a aproximadamente 593°C. Una inspección muestra una evidencia visible de deposición de carbono a un alto ritmo. En efecto, se encuentran depositados sobre las paredes del tubo aproximadamente 31 mg de carbono por cm² de su superficie de tubo después de 4 horas de trabajo.

Ejemplo 2.- Se utiliza gas reductor para reducir minerales de hierro oxidicos en un procedimiento de reducción de mineral de hierro fluidificado. Una mezcla de gas total, introducida en la parte inferior del reactor de reducción tiene la siguiente composición molar: CO₂ - 2%; CO - 5%; H₂O - 1%; N₂ - 25%; H₂ - 67%. Mineral de hierro en forma de partículas fluidificables es introducido por la parte superior del reactor y desciende a través de una serie de lechos fluidificados en contracorriente con la circulación de los gases reductores ascendentes. En el primer lecho, el mineral es reducido desde óxido ferrico (Fe₂O₃) a magnetita o a una mezcla que se aproxima a la composición de la magnetita (Fe₃O₄). Subsiguientes lechos inferiores reducen al mineral descendente esencialmente a óxido ferroso (FeO) y finalmente a una mezcla de hierro metálico y de óxido



ferroso. El producto retirado del lecho fluidificado inferior del reactor tiene una composición que oscila entre aproximadamente 85 y 90% de hierro metálico.

5 Los gases reductores ascendentes introducidos en el reactor a aproximadamente 816°C son parcialmente oxidados y enfriados por el mineral, abandonando el lecho del reactor superior a una temperatura de solo aproximadamente 482°C y conteniendo aproximadamente 20 a 30 moles% de dióxido de carbono y agua.

10 La corriente de gas de salida es regenerada enfriando el gas hasta una temperatura de aproximadamente 93°C, para condensar sustancialmente todo el agua, purificando seguidamente el gas, para eliminar la mayor parte del dióxido de carbono, en una solución depuradora convencional del tipo de amina orgánica.

15 El gas regenerado es mezclado entonces con gas de re- puesto y es calentado a una temperatura que oscila entre aproximadamente 399 y 455°C, haciéndolo pasar a través de un horno de caldeo por combustión convencional a 10 atmósferas de presión total y a una velocidad de circulación másica de aproximadamente 146,4 kg/segundo/m². Aproximadamente una tercera parte del
20 gas de reciclado es retirada de la conducción de gas a la salida del horno de caldeo y es calentada nuevamente quemando oxígeno con el mismo en una cantidad equivalente a 0,02 moles de oxígeno por mol de gas reductor total (0,06 moles de oxígeno por mol de la porción de gas retirada). La combustión se verifica bajo
25 condiciones de circulación turbulenta, en una tubería revestida con material refractario para evitar una abrasión indebida a altas temperaturas, a una presión total de aproximadamente 10 atmósferas. El oxígeno es precalentado a aproximadamente 427°C. La in-
30 flamación del gas se logra mediante un cable de resistencia eléctrica incandescente, instalado junto a la entrada de oxígeno que



encierra un quemador convencional diseñado para trabajar con
caudales de oxígeno menores de los estequiométricos. La combus-
tión del gas reductor con el oxígeno da como resultado una tem-
peratura del gas global, para la porción retirada, de aproxima-
5 damente 1371°C. Las lecturas de termopar indican que la uni-
formidad de temperatura, es decir el mezclado, está completa en
0,04 segundos. Los gases a alta temperatura son entonces combi-
nados nuevamente en una tubería de acero no revestida con los 2/3
restantes no quemados para proporcionar un gas reductor total a
10 una temperatura de aproximadamente 816°C y una presión de apro-
ximadamente 10 atmósferas. (Se ha determinado que el tiempo para
mezclar las dos corrientes de gases es de aproximadamente 0,08
segundos). Este gas es alimentado entonces a la parte inferior
del reactor de reducción de mineral de hierro tal como se descri-
15 be anteriormente.

Después de aproximadamente 30 días de funcionamiento
continuo, el sistema de caldeo de gas reductor es abierto para su
inspección. No se encuentran esencialmente depósitos de carbono
ni en los tubos del horno de caldeo ni en las conducciones de com-
20 bustión de oxígeno o de mezclado, situadas aguas abajo.

No se pretende que este invento esté limitado por los
precedentes ejemplos, que son ilustrativos. Otras modificacio-
nes obvias resultaran evidentes a los técnicos en la materia, y
las siguientes reivindicaciones deberán ser interpretadas en es-
25 te sentido.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en
Estados Unidos de América el 31 de Marzo de 1.966, bajo el número
538.939, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente
Estatuto sobre Propiedad Industrial.



N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

- 5 1.- Un método para calentar un gas que contiene monóxido de carbono en contacto con un material susceptible de catalizar la reversión de monóxido de carbono a dióxido de carbono y carbono, que comprende hacer reaccionar con oxígeno a una porción suficiente del gas que contiene monóxido de carbono para calentar dicho gas a través del margen de temperaturas que
10 conducen a la reversión del monóxido de carbono, en un periodo de tiempo menor de aproximadamente 1 segundo.
- 2.- El método según la reivindicación 1 en que dicho margen de temperaturas oscila entre aproximadamente 482°C y aproximadamente 705°C.
- 15 3.- El método de la reivindicación 1 en que dicho periodo de tiempo está dentro del margen de 0,001 a 0,1 segundos.
- 4.- El método de la reivindicación 2 en que dichos gases que contienen monóxido de carbono son precalentados a una temperatura dentro del margen de 315 a 482°C preferiblemente desde 399 a 455°C antes de reaccionar con dicho oxígeno.
20
- 5.- El método de la reivindicación 4 en que dicho oxígeno es hecho reaccionar en una cantidad que oscila entre 0,01 y 0,03 moles por cada mol de dicho gas que contiene monóxido de carbono.
- 25 6.- El método de la reivindicación 4 en que dicho



oxígeno es precalentado a una temperatura que oscila entre aproximadamente 538°C y aproximadamente 816°C.

5 7.- El método de la reivindicación 1 en que dicha porción es separada del gas que contiene monóxido de carbono, es hecha reaccionar con dicho oxígeno y es vuelta a mezclar con dicho gas que contiene monóxido de carbono.

10 8.- "Un método para calentar un gas que contiene monóxido de carbono en contacto con un material susceptible de catalizar la reversión de monóxido de carbono a dióxido de carbono y carbono".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 17 de Mayo 1934,

P.A.

Alberto de los Ríos
Por el autor

MGM/-