

300745



PATENTE DE INVENCION

Case No. A 55423.

Memoria Descriptiva

sobre:

" PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE GAS DE SINTESIS "

Solicitante: UNITED STATES STEEL CORPORATION, entidad norteamericana, residente en 525 William Penn Place, Pittsburgh, Estado de Pensilvania, EE.UU.de A.

Este invento se refiere a un procedimiento para producir a partir de gases residuales o de gases combustibles, un gas de síntesis que comprende monóxido de carbono e hidrógeno y, de un modo más particular, a un procedimiento para producir un gas de síntesis a bajo costo a partir de los gases residuales despresn

5.



27 NOV. 1953

5. didos durante el proceso básico de elaboración de acero al oxígeno y procesos similares de elaboración y que contienen más de 60 moles por ciento de monóxido de carbono. Dependiendo del producto que se haya de sintetizar a partir del mismo, un gas de síntesis tiene normalmente una relación de hidrógeno a monóxido de carbono de 3:1, 2:1 ó 1:1. Por la ecuación de la reacción que se explicará más adelante resultará más evidente que un gas de partida que tenga menos de 60 moles por ciento de monóxido de carbono producirá un gas de síntesis con un contenido muy bajo en

10. CO y H₂ para que comercialmente pudiera resultar útil.

El gas de síntesis para la manufactura de metanol sintético, oxo alcoholes y otros productos químicos empleando procedimientos bien conocidos, comprende una mezcla variable de monóxido de carbono e hidrógeno. El gas se produce normalmente por

15. la oxidación parcial o reformado con vapor de agua de un hidrocarburo como es el gas natural, nafta o fueloil. Estos procedimientos emplean materias primas de costo relativamente elevado que establecen un límite inferior en el costo del gas de síntesis.

El empleo de una conversión catalítica de cambio de

20. monóxido de carbono a hidrógeno ha estado limitada en el pasado a la eliminación de una concentración relativamente baja de monóxido de carbono residual de los gases de alimentación aumentando así el rendimiento en gas hidrógeno.

El presente invento se refiere a un procedimiento para

25. producir gas de síntesis que contiene monóxido de carbono e hidrógeno y que comprende la operación de recoger los gases residuales desprendidos durante un proceso de elaboración de acero o proceso similar que contienen más de 60 moles por ciento de monóxido de carbono, enfriar y limpiar dichos gases, hacer reaccionar los

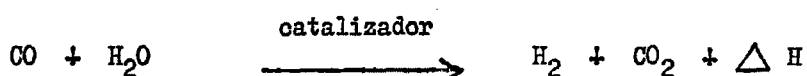
30. gases en un convertidor, bajo presión, con agua o vapor de agua

27 NOV. 1954



en presencia de un catalizador de óxido de hierro o una mezcla de óxido de hierro y óxido crómico, convirtiendo de este modo el monóxido de carbono a hidrógeno y dióxido de carbono de acuerdo con la ecuación:

5.



10. en la que la relación de vapor de agua a agua es de tal índole que su capacidad calorífica total es lo suficientemente baja para absorber en el convertidor virtualmente el calor generado por la reacción. El grado al cual prosigue la reacción hacia la derecha depende del valor de la constante de equilibrio K determinada por la ecuación:

15.

$$K = \frac{[\text{CO}_2] [\text{H}_2]}{[\text{CO}] [\text{H}_2\text{O}]}$$

20. Esta constante varía con la temperatura de aproximadamente 73, a 260°C, hasta aproximadamente 5,6, a 482°C. El valor menor de K a la temperatura más elevada indica que el resultado será una proporción o relación menor de H₂/CO y que el resultado será una mayor proporción o relación de H₂/CO en el límite inferior de la gama de temperatura. No obstante, a medida que disminuye la temperatura la cinética o velocidad de reacción se hace más deficiente.

25.

30. Con una conversión relativamente elevada de CO a H₂ necesaria para una operación económica, se vuelve esencial el control de ΔH , o sea, el calor generado por esta reacción, para evitar la retardación o inversión de la reacción por las razones anteriormente expuestas. Sorprendentemente, hemos descubierto que se puede llevar a la práctica nuestro método con éxito dispo

27 NOV. 1951



niendo un sumidero o disipador de calor o depósito de absorción térmica para el ΔH . Este sumidero o disipador de calor se obtiene admitiendo agua y vapor de agua en el reactor y controlando la proporción del mismo para mantener la temperatura de reacción dentro de los límites de temperatura preferibles comprendidos entre 371 y 426°C aproximadamente. Después de la reacción citada y antes de utilizar el producto, se suele eliminar de dicho producto el dióxido de carbono. Es obligatorio eliminar el dióxido de carbono cuando se haya de convertir más monóxido de carbono repitiendo la etapa de reacción.

Se comprenderá totalmente el invento por la descripción detallada que sigue y la explicación dada tomando como referencia el dibujo adjunto que ilustra la forma actualmente preferida de realización del invento. En el dibujo, una única figura ilustra en forma esquemática un dispositivo de aparato conectados entre sí para llevar a cabo el procedimiento del invento.

Refiriendonos ahora con detalle al dibujo, un convertidor Bessemer para la fabricación del acero al oxígeno 10, tiene un elemento de estanquidad de gas 12 sobre el mismo que dirige también el gas afluyente por un conducto 14 a un dispositivo de enfriamiento 16. Este dispositivo puede comprender uno o más medios conocidos en los que el gas se puede enfriar a una temperatura comprendida entre 1.371 °C y la temperatura ambiente, dependiendo del uso a que esté ulteriormente destinado. Un conducto 18 une el dispositivo de enfriamiento 16 a un filtro 20, en el que las partículas en suspensión de óxido de hierro, por ejemplo, son eliminadas y descargadas a través de un conducto 22.

En el dibujo, un conducto 24 dirige el gas del filtro 20 a un compresor 26, en el que el gas se puede comprimir a aproximadamente 1,4 kg/cm² absolutos, preferiblemente a una pre-



27 NOV 1958

- sión de aproximadamente 21,09 a 42,18 kg/cm² absolutos. La reacción tiene lugar satisfactoriamente dentro de unos amplios límites de presión, por ejemplo, hasta aproximadamente 351,53 kg/cm² absoluto, a cuya presión un producto que tenga una relación de
5. H₂/CO de 2:1 puede sintetizarse produciendo metanol. Es preferible emplear una gama de presiones comprendida entre 21,09 y 42,18 kg/cm², absolutos, por razones económicas en la eliminación de dióxido de carbono. El gas comprimido fluye a través de un conducto 28, un cambiador de calor 30 y un conducto 32 a un reactor catalítico o cámara convertidora de cambio. Por las razones expuestas anteriormente, el gas se calienta en el cambiador de calor 30 a una temperatura comprendida entre 260 y 482°C, preferiblemente entre 371 y 426°C aproximadamente. Según se explicará más adelante, el calor necesario en el cambiador de calor 30 para
10. elevar la temperatura del gas de una temperatura ambiente a la temperatura de preferencia, se suministra preferiblemente por medio de un gas caliente que fluya por un conducto 36 desde la cámara 34. No obstante, es evidente, por la descripción anterior, que el gas procedente del dispositivo de enfriamiento 16, después de su compresión, puede encontrarse a la temperatura preferida o a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y la temperatura preferida. De aquí que, el cambiador de calor 30 pueda derivarse total o parcialmente (no se ilustra).
15. En el reactor o convertidor 34, el gas se pone en íntimo
20. contacto con cualquier catalizador conocido de conversión por cambio para promover la reacción de conversión de monóxido de carbono a hidrógeno, por ejemplo, óxido de hierro o una mezcla de óxido de hierro y óxido crómico. Este catalizador es un sólido granulado, soportado sobre platos perforados en el reactor.
25. Teóricamente, no se consume catalizador, pero las impurezas exis
- 30.



27 NOV 1957

- tentes en el gas, por ejemplo, compuestos de azufre, empobrecen el catalizador y en ocasiones llegan a destruir su utilidad. El vapor de agua se suministra por un conducto 38 al convertidor 34 procedente de una fuente de suministro, no ilustrada, regulándose la cantidad del mismo por medio de una válvula 40. El agua procedente de una fuente de suministro, no representada, fluye a través de un conducto 42, una válvula 44, un cambiador de calor 46 y un conducto 48 al convertidor 34. Según se explicará más adelante, un gas efluente caliente fluye del convertidor 34 por un conducto 36, cambiador de calor 30 y un conducto 50 al cambiador 46. Por las razones expuestas anteriormente, el vapor de agua y agua se introducen en el convertidor 34 en las proporciones respectivas de temperatura y a una velocidad que dependen de la composición deseada en el efluente, constante de equilibrio y temperatura de reacción. Normalmente el vapor de agua y el agua proporcionan un disipador de calor para absorber virtualmente un ΔH de aproximadamente 4.158 Kcal por mol de monóxido de carbono que reacciona por cada mol de agua. Para una conversión mínima de monóxido de carbono a hidrógeno, puede ser suficiente el empleo de agua o vapor de agua solamente. No obstante, para una producción a escala industrial con nuestro método es esencial el empleo de una combinación controlada de vapor de agua y agua a temperaturas reguladas, prefiriéndose que no se necesite calentar el agua y que se pueda derivar el cambiador 46. Dentro de los límites de temperatura arriba citados, es evidente que la relación de monóxido de carbono a agua determina generalmente la cantidad de monóxido de carbono convertido a hidrógeno. Una vez completada la reacción, el gas de síntesis efluente del convertidor 34 puede enfriarse empleando métodos normales. En el dibujo, el gas caliente fluye del convertidor 34, a través del conducto
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

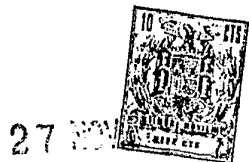


36, cambiador de calor 30, conducto 50, cambiador de calor 46, un conducto 52, un enfriador normal 54 y un conducto 56 a almacenaje o tratamiento complementario.

5. El porcentaje de monóxido de carbono en los gases residuales de alimentación puede exceder del porcentaje preferido en el gas de síntesis. Puesto que la generación en exceso de dióxido de carbono tiende a retardar la reacción, es preferible limitar la conversión de monóxido de carbono en el convertidor 34 y alimentar gas de síntesis en el conducto 56 a un dispositivo normal, 10. no representado, para eliminar dióxido de carbono. Este puede ser una torre lavadora de gases que emplee, por ejemplo, una solución de monoetanolamina o una solución caliente de carbonato. Ulteriormente, se pueden convertir en hidrógeno más monóxido de carbono en uno o más dispositivos de conversión, no representados, 15. similares al descrito anteriormente.

Se tendrá un pleno conocimiento del invento por el ejemplo típico de nuestro procedimiento expuesto a continuación cuyo ejemplo se basa en 0,45 Kmol de monóxido de carbono en el gas residual de alimentación.

20. Refiriendonos al dibujo, un gas residual húmedo de alimentación, típico de un gas desprendido durante el proceso básico de fabricación de acero por inyección de oxígeno se suministra por un medio de almacenamiento, no ilustrado, y comprende aproximadamente 74 moles por ciento de monóxido de carbono, 14 moles 25. por ciento de dióxido de carbono, 6 moles por ciento de nitrógeno, 5 moles por ciento de agua y aproximadamente un mol por ciento de hidrógeno. El gas se comprime a una presión de aproximadamente 2,10 kg/cm² absolutos en el compresor 26, se calienta a una 30. temperatura de aproximadamente 399°C en el cambiador de calor 30 y después penetra en el convertidor de cambio catalítico 34 sumi-



- nistrado con una mezola conocida y disponible en mercado de óxido de hierro y óxido crómico como catalizador. Se suministra vapor de agua a través del conducto 38 al convertidor 34 a una temperatura de aproximadamente 185°C y una presión de 10,54 kg/cm² absolutos y se regula por medio de la válvula 40 para que comprenda aproximadamente 0,2 moles por mol de monóxido de carbono. Se suministra agua al convertidor después de haberse calentado a 93°C aproximadamente en el cambiador de calor 46 y se regula por medio de la válvula 44 para que comprenda aproximadamente 0,3 moles por mol de monóxido de carbono.
- 5.
- 10.

- La corriente efluente de gas de síntesis sale del convertidor a una temperatura de aproximadamente 426°C y comprende aproximadamente 28 moles por ciento de monóxido de carbono, 28 moles por ciento de hidrógeno, 4 moles por ciento de agua, 4 moles por ciento de nitrógeno y 36 moles por ciento de dióxido de carbono. El gas se enfría a una temperatura de aproximadamente 201°C en el cambiador de calor 30 a aproximadamente 176°C en el cambiador de calor 46 y a la temperatura ambiente mediante enfriamiento directo por agua en el enfriador 54. Después de la separación o eliminación de dióxido de carbono mediante lavado con monoetanolamina el producto de gas de síntesis se encontrará dispuesto para uso.
- 15.
- 20.

- El balance energético para el ejemplo anterior, considerando cambios solamente en la entalpía del proceso, suponiendo que la corriente de alimentación tenga una entalpía de cero con la entalpía expresada en Kcal por mol de CO alimentado, es el que sigue:
- 25.



	△ H de gas de alimentación que penetra en el cambiador de calor 30	0
	△ H de gas de alimentación procedente del cambiador de calor 30	1.305,36
	△ H de agua que penetra en el cambiador de calor 46	0
	△ H de agua que sale del cambiador de calor 46	143,64
5.	△ H de l vapor de agua que entra en el convertidor 34	0
	△ H de cargas de alimentación al convertidor 34	1.449,00
	△ H de la reacción	1.990,80
	△ H de pérdida del convertidor 34	126,00
	△ H de efluente del convertidor 34	3.313,80
10.	△ H de efluente del cambiador de calor 30	2.008,44
	△ H de efluente del cambiador de calor 46	1.864,80

Por consiguiente, es evidente por el ejemplo anterior que en las condiciones indicadas las condiciones térmicas se compensan sensiblemente para producir una relación de H_2/CO de 1, cuando se parte de un gas que contiene 74 moles por ciento de CO . Utilizando la reacción industrialmente conocida por oxo-reacción y condensación aldólica, este producto se puede hacer reaccionar con una carga de propileno para producir 2-etilhexanal. Esta hidrogenación producirá de un modo conocido 2-etilhexanol que es un plastificante conocido para el cloruro de polivinilo.

El invento se caracteriza por ofrecer varias ventajas bien definidas, En primer lugar, proporciona un procedimiento simple, relativamente económico, y un aparato para mejorar un gas residual procedente de un proceso de elaboración de acero para la producción de gas de síntesis.

En segundo lugar, el gas residual puede reemplazar a productos orgánicos relativamente caros utilizados anteriormente para generar el hidrógeno para un gas de síntesis.

En tercer lugar se puede trabajar eficientemente con un convertidor de cambio catalítico, a pesar de la elevada conversión



de monóxido de carbono mediante una debida proporción de agua y vapor de agua para proporcionar un medio de enfriamiento de la reacción y, por lo tanto, un equilibrio térmico para la reacción general:

5. Por último, se puede elaborar una amplia gama de composiciones de gas de síntesis a partir de un gas residual que tenga un contenido elevado en monóxido de carbono, disponiendo, si fuera necesario, diversos dispositivos convertidores y medios para la eliminación de dióxido de carbono.

10.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Norteamérica Ser nº 686.646 de fecha 29 de noviembre de 1.967, acogiéndose, por lo tanto a los beneficios que 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 LA PREPARACION DE GAS DE SINTESIS ", caracterizándose por lo siguiente:

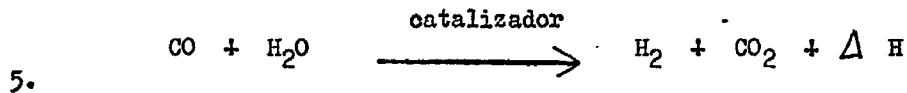
- 1º.- Procedimiento para la preparación de gas de síntesis, que contiene monóxido de carbono e hidrógeno, caracterizado porque comprende recoger un gas residual desprendido durante un proceso de elaboración de acero o proceso similar que contenga más de 60 moles por ciento de monóxido de carbono; enfriar y limpiar dicho gas; y hacer reaccionar dicho gas en un convertidor, bajo presión, con agua y vapor de agua, en presencia de un catalizador de óxido de hierro o una mezcla de óxido de hie-

25.
30.

27 NOV.



rro y óxido crómico, convirtiéndose de esta manera el monóxido de carbono a hidrógeno y dióxido de carbono según la ecuación:



en la que la relación de vapor de agua a agua es de tal índole que su contenido total de calor al penetrar en el convertidor es lo suficientemente bajo para absorber virtualmente el calor generado por la reacción.

10. 2º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ΔH es de aproximadamente 4.158 Kcal por mol de monóxido de carbono reaccionado.

15. 3º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque se comprime el gas a aproximadamente 1,40 kg/cm² absolutos y se calienta a una temperatura comprendida entre 260 y 482°C aproximadamente.

20. 4º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque se comprime el gas a una presión comprendida entre 21,09 y 42,18 kg/cm² absolutos, aproximadamente, y se calienta a una temperatura comprendida entre 371 y 426°C aproximadamente.

25. 5º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el gas comprimido se calienta por intercambio de calor indirecto de dicho gas con el producto resultante del convertidor.

30. 6º.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el producto resultante, después de un intercambio de calor indirecto con el gas, se pone en intercambio de calor indirecto con dicha agua antes de que ésta penetre en el convertidor.



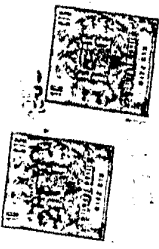
7º.- " Procedimiento para la preparación de gas de síntesis", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 NOV. 1968

UNITED STATES STEEL CORPORATION.

J. GOMEZ ACEBO Y UDELL
c. d. Firmado en Madrid el día



NOV 1950
TECHNICAL
A. J. [Signature]

