

P.- 57.438 - 5 JUN 1957



"Kohlenmonoxid aus
Benzin" A Nr.: 6106

42 0446

CO1B

MEMORIA DESCRIPTIVA

Para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT

entidad alemana

establecida en Reuterweg 14, 6 Frankfurt am Main,
República Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MONOXIDO DE
CARBONO A PARTIR DE HIDROCARBUROS LIGEROS"

(Clase Internacional CO1b)

30.5.74

-1-



- 5 JUN. 1974

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de monóxido de carbono a partir de hidrocarburos ligeros, con un número medio de átomos de C hasta de como máximo 15, por craqueo catalítico con vapor de agua en dos etapas de craqueo y separación del monóxido de carbono desde el gas producido.

Es ya sabido producir monóxido de carbono transformando materias primas tales como gas natural, gas de refinería, gas licuado o nafta, con vapor de agua a temperaturas elevadas, en presencia de catalizadores de níquel, por el procedimiento de reforma con vapor, en un gas rico en hidrógeno y en monóxido de carbono. El dióxido de carbono aún contenido en el gas producto y el vapor de agua se retiran después del enfriamiento y el gas purificado se conduce a una operación de descomposición de gas a baja temperatura.

También es sabido ya devolver al proceso de craqueo el dióxido de carbono separado por lavado, para mejorar el rendimiento de monóxido de carbono (DAS 1 913 657).

Esta devolución del dióxido de carbono plantea elevadas exigencias en cuanto a los materiales y los catalizadores del procedimiento mencionado. Por una parte, para la devolución del dióxido de carbono,



que resulta en forma saturada con vapor de agua, es necesario un compresor de devolución de varias etapas, con correspondientes refrigeraciones intermedias, a base de material resistente a la corrosión; por otra parte en el horno tubular de craqueo que trabaja catalíticamente se está obligado a establecer las condiciones de craqueo o efectuar la elección del catalizador de modo tal que no se llegue a la deposición de carbón sobre el catalizador. Con materias primas difíciles, tales como por ejemplo nafta, la transformación directa de la nafta en el horno tubular, en presencia de dióxido de carbono devuelto, plantea exigencias extremas a los catalizadores que se utilizan. Por ello se está obligado usualmente a trabajar allí con un elevado exceso de vapor de agua, lo que, sin embargo, reduce la productividad.

Otro inconveniente, muy importante para la práctica, debido a la devolución del CO_2 es una técnica de regulación más complicada del conjunto de la instalación, que en este caso tiene que estar proyectada también para el control del dióxido de carbono.

El procedimiento según la invención elimina los inconvenientes del estado conocido de la técnica y además de ello trabaja en condiciones económicas óptimas, en lo que se refiere a los costos de inversión y



de funcionamiento. Esto se consigue mezclando los hidrocarburos de materia prima con 0,02 a 0,1 Nm³/Kg (Nm³ = metros cúbicos medidos en condiciones normales) de hidrógeno, sometiendo la mezcla a una desulfuración en caliente, mezclando la mezcla desulfurada con vapor de proceso recalentado en una proporción de 1,1 a 1,7 moles por mol de carbono contenido en la materia prima, haciéndola reaccionar en una primera etapa de craqueo (etapa de gas rico) a temperaturas desde 300 hasta 500°C y a continuación, después de una reducción parcial de la presión, en una segunda etapa de craqueo a temperaturas superiores a 825°C, siempre en presencia de catalizadores de níquel, así como enfriando el gas producto rico en monóxido de carbono e hidrógeno y conduciéndolo, después de haber retirado dióxido de carbono y vapor de agua, por una etapa de descomposición de gas a baja temperatura. Por consiguiente, este procedimiento representa una considerable simplificación con relación a procedimientos conocidos, ya que se reduce el número de los lugares para la adición de reaccionantes en forma de gas o de vapor, lo que simplifica la realización del procedimiento.

El procedimiento trabaja con bajas proporciones en peso de vapor de agua empleado a hidrocarburos de materia prima, de aproximadamente 2 : 1. La re



ducción de la presión antes de la segunda etapa de craqueo, que se estructura convenientemente como horno tubular de craqueo, hace que tampoco en este caso tenga lugar ninguna separación de hollín o negro de humo, a pesar del contenido de vapor de agua relativamente bajo, y en especial se mantiene de este modo baja también la proporción de CO_2 en el gas producto de la segunda etapa de craqueo. Después de la segunda etapa de craqueo se presenta un gas producto, que contiene sólo aproximadamente 5 % en volumen de CO_2 o menos y cuyo contenido residual de metano es de sólo 2 % en volumen aproximadamente.

La etapa de gas rico puede consistir también en dos reactores, en cada uno de los cuales se introduce una parte de la materia prima, y además de ello en el segundo reactor se introduce el gas producto del primer reactor. De este modo, la etapa de gas rico puede ser hecha trabajar con una menor proporción de vapor de agua a hidrocarburos, pero entonces en la mayoría de los casos será necesaria además una adición de vapor de agua delante del horno tubular de craqueo.

El catalizador para la etapa de gas rico tiene ventajosamente de 35 a 70 % en peso de níquel sobre un soporte de silicato de magnesio o de espinela de magnesio. Para la etapa de craqueo en el horno tubular



-5 JUN 1974

se puede utilizar el mismo catalizador; sin embargo, es suficiente emplear un catalizador que conste de 10 a 30 % en peso de níquel sobre óxido de aluminio.

5 Se explicará un ejemplo de realización para la ejecución del procedimiento según la invención, con ayuda de los dibujos.

Los hidrocarburos de materia prima, por ejemplo nafta, se conducen por la conducción 1 mediante una bomba 2 a través de un cambiador de calor 3 y allí se evaporan. Con la materia prima se mezclan, a partir de la conducción 19, además 0,02 a 0,1 Nm³ de hidrógeno por kilogramo. La mezcla se introduce en el reactor de desulfuración 4 con una temperatura de aproximadamente 350°C y una presión de aproximadamente 15 atmósferas absolutas. Allí, de manera en sí conocida en una primera etapa en presencia de un catalizador de hidrogenación, se transforman los compuestos sulfurados en sulfuro de hidrógeno, que se retira en una segunda capa. El catalizador de hidrogenación puede contener, por ejemplo, níquel o molibdeno, eventualmente junto con cobalto. Como masa que absorbe el sulfuro de hidrógeno entra en consideración óxido de zinc u óxido de hierro (masa Lux). La mezcla de hidrocarburos desulfurados e hidrógeno que sale del reactor 4 con una temperatura de aproximadamente 350°C se conduce por la

10

15

20

25



-5 JUN. 1974

conducción 41 al reactor de craqueo 5. Antes de entrar en el reactor, se mezcla desde la conducción 42 vapor de proceso recalentado, en una proporción en peso de vapor a hidrocarburos de aproximadamente 1,8 : 1 a 2,1 : 1. En el reactor 5 tiene lugar una reforma con vapor a temperaturas de aproximadamente 300 a 500°C, de preferencia 350 a 460°C para la producción de un gas rico en metano. La presión en el reactor 5 es de 10 a 20 atmósferas absolutas.

Después de la etapa catalítica de gas rico (reactor 5) se reduce la presión del proceso a aproximadamente 5 a 12 atmósferas absolutas. La diferencia de presiones está convenientemente en el intervalo de desde 4 hasta 12 atmósferas absolutas, de preferencia desde 5 hasta 8 atmósferas absolutas. Este gas rico, algo disminuido de presión, se introduce en un horno tubular de craqueo 6. Allí tiene lugar el craqueo adicional a temperaturas elevadas con respecto a las del reactor 5, que conducen a temperaturas de salida del gas producto superiores a 825°C y de preferencia en el intervalo entre 850 y 980°C. El craqueo en el horno tubular 6 tiene lugar en tubos llenos con catalizador, que son calentados desde el exterior. Para la calefacción, el horno tubular posee una multiplicidad de quemadores, que están dispuestos en la cubierta del hor-



no y/o en las paredes laterales de éste. A los quemadores se aporta el material combustible por la conducción 29 y aire de combustión precalentado por la conducción 28.

5 Para aprovechar el calor sensible de los gases producto calientes del horno tubular de craqueo 6, se conducen éstos primeramente a la caldera de recuperación de calor 7 y después a través del ya mencionado cambiador de calor 3 para la evaporación de 10 bencina, así como adicionalmente a través del precalentador del agua de alimentación 8. Después de un enfriamiento adicional en el refrigerante 9, el gas se introduce en el lavador 10 para la separación por la lavado del dióxido de carbono. El lavado de CO₂ se efectúa, por ejemplo por medio de una solución de monoetanolamina, que se introduce, en estado regenerado, en 15 el lavador 10 por la conducción 15 y que se retira, en estado cargado, por la conducción 16 y se conduce a la regeneración. El gas que sale del lavador 10 por 20 la conducción 43 contiene sólo cantidades residuales de aproximadamente 50 a 150 partes en volumen por millón de dióxido de carbono. Este gas se conduce a través del separador 11, que elimina los vestigios de líquido, y después a través del compresor de varias etapas 25 12, que comprime el gas a una presión de, por ejemplo,



35 atmósferas absolutas. Sigue una refrigeración final en el refrigerante 13, antes de que el gas llegue a la descomposición de gas a baja temperatura 14. Esta puede tener a la entrada primeramente una etapa de pu
5 rificación de precisión para eliminar vestigios de CO₂ así como el vapor de agua restante. La instalación 14 trabaja, por ejemplo, según el procedimiento de lavado con metano licuado.

De la instalación 14 se obtiene, en la con-
10 ducción 17, el monóxido de carbono deseado con un gra-
do de pureza superior a 99% en volumen. Las impurezas consisten esencialmente aún en hidrógeno y metano. El hidrógeno gaseoso que sale asimismo de la instalación 14 (conducción 18) se devuelve en una parte por la con-
15 ducción 19 a los hidrocarburos de materia prima, y en otra parte queda a disposición, en la conducción 20, para utilización en otros lugares.

Los gases de combustión calientes del horno tubular 6 tienen una temperatura de aproximadamente
20 975°C o superior. Su calor se utiliza primeramente en el recalentador del vapor de proceso 21 y después en una caldera de recuperación de calor 23. Para el apro-
vechamiento adicional del calor sensible de los gases de combustión, éstos se conducen además al precalenta-
25 dor de aire de combustión 24. El precalentador de aire



es abastecido por medio de un ventilador de aire 27; el aire de combustión precalentado es introducido por la conducción 28 en el horno tubular 6. Los gases de combustión, con una temperatura de aproximadamente 150°C, son conducidos finalmente mediante el ventilador 25 a la chimenea 26.

Con la caldera de vapor con recuperación de calor 23 está conectado un colector de vapor 22, a partir del cual se conduce el vapor de agua por la conducción 44 al recalentador 21. El vapor en exceso se hace salir a través de la válvula de presión 45 para la utilización ulterior. La caldera de recuperación de calor 7 está conectada con el colector de vapor 22 mediante tubos ascendentes y descendentes, en una forma no representada. De este modo tiene lugar una circulación natural (sin bomba) entre ambos conjuntos. Tampoco está representado el abastecimiento de agua de alimentación del sistema; con éste se introduce en 8 agua calentada en el colector de vapor 22.

20 Ejemplo

En la conducción 1 se mezclan, por hora, 1000 Kg de bencina con 60 Nm³ de hidrógeno gaseoso. La mezcla, después de un precalentamiento a 350°C en el cambiador de calor 3, se desulfura en el reactor 4.

25 Con la mezcla desulfurada caliente de vapor de bencina

-5 JUN.



y de hidrógeno, con una temperatura de 350°C, se mezclan en la conducción 41 2000 Kg/h de vapor de proceso a 450°C, estableciéndose una temperatura de mezcla de 400°C.

5 En el reactor 5, que está estructurado como reactor de cuba, se hace reaccionar la mezcla en presencia de un catalizador de níquel. El catalizador contiene 50% en peso de níquel sobre un soporte de espinelita de magnesio y tiene una elevada superficie específica. Resulta un gas rico en metano con la composición
10 siguiente:

| | | | |
|----|-----------------|-------------------|---|
| | CO ₂ | 21,96% en volumen | |
| | CO | 0,45% | " |
| | H ₂ | 13,69% | " |
| 15 | CH ₄ | 63,9% | " |

Además este gas contiene también, calculado en estado seco, 0,92 Nm³ de vapor de agua por Nm³. El gas rico que sale del reactor 5 tiene una temperatura
20 de 460°C y una presión de 13 atmósferas absolutas. Se expande a una presión de 8,5 atmósferas absolutas y se introduce en el horno tubular de craqueo 6, calentado desde el exterior. El gas producto del horno 6 tiene la composición siguiente:

| | | |
|----|-----------------|------------------|
| 25 | CO ₂ | 5,15% en volumen |
|----|-----------------|------------------|



-5 JUN. 1974

| | | |
|-----------------|--------|------------|
| CO | 25,10% | en volumen |
| H ₂ | 67,33% | " |
| CH ₄ | 2,41% | " |

5 Además el gas contiene también 0,16 Nm³ de vapor de agua por Nm³ de gas.

 Después de enfriamiento en 7, 3, 8 y 9, el CO₂ se elimina en el lavador 10, excepto restos muy pequeños. El gas liberado de CO₂, después de la eliminación de vestigios de líquido en el separador 11, se comprime en el compresor 12 a una presión de 35 atmósferas absolutas. Antes de entrar en el dispositivo de descomposición de gas a baja temperatura 14, su composición es la siguiente:

| | | |
|----|-----------------|-------------------|
| 15 | CO ₂ | 50 ppm |
| | CO | 26,46% en volumen |
| | H ₂ | 70,99% " |
| | CH ₄ | 2,55% " |

20 A la entrada de la instalación 14 está dispuesta en primer lugar una etapa de purificación de precisión con un tamiz molecular, para la eliminación de los vestigios de CO₂ así como de la cantidad restante de vapor de agua. La descomposición a baja temperatura que sigue proporciona 1190 Nm³/h de monóxido de

25

13 JU



5 carbono (conducción 17) con un grado de pureza de 99,8% en volumen. Las impurezas consisten en 0,1% en volumen de H₂ y otro tanto de CH₄. Además de ello resultan 3270 Nm³/h de hidrógeno gaseoso con una composición de 99,0% en volumen de H₂ y 1,0% en volumen de CH₄. Para elevar la concentración de hidrógeno, este gas se conduce además sobre un adsorbedor por oscilación de presión, de forma que el hidrógeno tiene en la conducción 18 un grado de pureza de 99,9% en volumen.

10 Como subproductos de la descomposición de gas a baja temperatura, según el procedimiento del lavado con metano licuado, resultan además 83 Nm³/h de metano puro así como 40 Nm³/h de gas de inflamación, que consiste en aproximadamente 45% de hidrógeno y 15 aproximadamente 55% de monóxido de carbono. Las cantidades restantes mencionadas de metano y de gas de inflamación se emplean para la calefacción del horno tubular de craqueo 6.

20 La presente solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana el 16 de Agosto de 1973, bajo el nº P 23 41 373.2, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

27-6-74

- 13 -

MFM

-5 JUN



REIVINDICACIONES


5 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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Procedimiento para la preparación de monóxido de carbono a partir de hidrocarburos ligeros, con un número medio de átomos de C hasta de como máximo 15, por craqueo catalítico con vapor de agua en dos etapas de craqueo y separación del monóxido de carbono desde el gas producto, caracterizado porque los hidrocarburos de materia prima se mezclan con 0,02 a 0,1 Nm³/Kg de hidrógeno, la mezcla se somete a una desulfuración en caliente, la mezcla desulfurada se mezcla con vapor de proceso recalentado en una proporción de 1,1 a 1,7 moles por mol de carbono contenido en la materia prima, en una primera etapa de craqueo (etapa de gas rico) se hace reaccionar a temperaturas desde 300 a 500°C y a continuación, después de reducción de la presión a 4 a 12 atmósferas, de preferencia de 5 a 8 atmósferas, se hace reaccionar en una segunda etapa de craqueo a temperaturas superiores a 825°C, siempre

15

20

25


30.5.74



en presencia de catalizadores de níquel, y porque el gas producto, rico en monóxido de carbono y en hidrógeno, se enfría y, después de la retirada de dióxido de carbono y de vapor de agua, se conduce a través de una etapa de descomposición de gas a baja temperatura.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el catalizador de la primera etapa de craqueo (etapa de gas rico), contiene de 35 a 70% en peso de níquel sobre un soporte de silicato de magnesio o de espinela de magnesio.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el catalizador de la segunda etapa de craqueo se mantiene a una temperatura en el intervalo desde 850 hasta 980°C, por calentamiento in directo.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la reacción en la primera etapa de craqueo (etapa de gas rico) se efectúa a una presión de 10 a 20 atmósferas absolutas y la presión se reduce antes de la segunda etapa de craqueo a 5 hasta 12 atmósferas absolutas.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª o una de las siguientes, caracterizado porque el hidrógeno obtenido en la descomposición de gas a baja temperatura se devuelve y se mezcla con los hidrocar-

30.5.74

-5 JUN. 1974



buros de materia prima antes de la desulfuración.

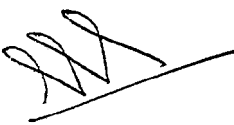
6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª o una de las siguientes, caracterizado porque la proporción en peso de vapor de agua empleado a hidrocarburos de materia prima está entre 2,1 : 1 y 1,8 : 1.

7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª o una de las siguientes, caracterizado porque a las mezclas que han de ser hechas reaccionar, además de vapor de agua, no se les añade en ningún lugar del procedimiento ningún otro agente de gasificación que ceda oxígeno (tal como por ejemplo CO₂).

8ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª o una de las siguientes, caracterizado porque la descomposición de gas a baja temperatura se lleva a cabo según el procedimiento del lavado con metano licuado.

9ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 5ª, caracterizado porque el hidrógeno obtenido en la descomposición de gas a baja temperatura se purifica con precisión hasta un contenido de impurezas de como máximo 0,1% en volumen, antes de que sea devuelto en su totalidad o en parte y mezclado con los hidrocarburos de materia prima.

10ª.- Procedimiento según la reivindicación 9ª, caracterizado porque la purificación de precisión


30.5.74

-5 JUN. 1974

del hidrógeno se lleva a cabo en una instalación de adsorción por oscilación de presión.

11ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MONOXIDO DE CARBONO A PARTIR DE HIDROCARBUROS LIGEROS.

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

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

10

Madrid,

P.A. -5 JUN. 1974

Carro de Distribución
Per

30.5.74

