



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según se
tenido de la Memoria adjunta.
7 ENE 1978
- 5 ENE. 1979

NUMERO	471942 A1
FECHA DE PRESENTACION	27 JUL. 1978

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 27 33 105.1	22.7.77	Rep. Federal Alemana.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C105	
54 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE GASES DE SINTESIS		
71 SOLICITANTE (S)		
BASF AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Dr. GUENTER ZIRKER., Dr. HANS GETTERT., Dr. WILHELM SARNECKI., Dr. HANS J. HENRICI., Dr. HANS HEINER REICH		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.		

La presente invención se refiere a un procedimiento continuo para la obtención de gases de síntesis que contienen esencialmente monóxido de carbono, hidrógeno y metano, eliminándose las impurificaciones en ácido cianhídrico y amoníaco contenidas en el gas de síntesis mediante hidrogenación catalizada antes del lavado del gas.

La obtención de gases de síntesis está descrita en Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, tomo 16, 3^a edición 1965, p. 599 - 635. Los desarrollos más recientes para los diferentes campos de aplicación se encuentran en el suplemento, 3^a edición, 1970, bajo el título: "Ammoniak" o "Methanol" en el párrafo "Gaserzeugung" a partir de la página 468 y sig. o en las páginas 94/95.

Sea remitido en especial al dibujo en la página 601 de la publicación citada en primer lugar, que representa un cuadro sinóptico de la producción de gas empleando diferentes sustancias básicas, tales como carbón o hidrocarburos líquidos o gaseosos.

Hoy en día se suele producir gases de síntesis a escala industrial mediante oxidación parcial de hidrocarburos o carbón o gases naturales o LPG (gas líquido de petróleo) con gases que contienen oxígeno. Para moderar la temperatura se puede agregar hidrógeno, oxígeno u otra sustancia apropiada a la mezcla de reacción.

Pero ya en el pasado existió la tendencia de usar crecientemente partes de hidrocarburos pesados de tipo aceite pesado o aún aceites residuales o residuos de vacío. Esta tendencia se continuará a imponer en el futuro. Estos aceites pesados contienen una pro-
5 porción comparablemente más elevada en compuestos de nitrógeno orgánicos, residuales y un contenido más elevado en azufre.

Por lo tanto, durante la oxidación se forma, además de monóxido de carbono, hidrógeno y metano, según la materia prima usada y su
10 composición, también dióxido de carbono, ácido sulfhídrico y trazos de oxisulfuro de carbono, amoníaco, ácido cianhídrico y ácido fórmico. Parte del carbono contenido en la materia prima se obtiene como hollín y se ha de eliminar del gas antes de la elaboración ulterior.

15 Independientemente de la clase de elaboración ulterior a que se somete el gas, es preciso purificarlo una vez durante el procedimiento, eliminándose esencialmente los componentes ácidos, tales como CO_2 , H_2S , HCN y HCOOH , posiblemente con excepción del ácido carbónico y oxisulfuro de carbono. Cuando se desea eliminar los
20 compuestos mencionados conjuntamente mediante lavado de gas, surgen considerables dificultades, especialmente cuando hay contenidos más elevados en ácido cianhídrico. Estas dificultades se deben a que el ácido cianhídrico es bien soluble en la mayoría de los disolventes que se usan para el lavado del
25 gas y no es completamente eliminado del disolvente durante la

regeneración del mismo. Por esta razón se enriquece en la solución de lavado, en la cual se hidroliza dando ácido fórmico que también se enriquece.

5 El enriquecimiento de ácido cianhídrico y ácido fórmico en la solución de lavado disminuye la capacidad de la misma de absorber compuestos ácidos; además, produce una fuerte corrosión en los aparatos usados para la purificación de gas. Comparado con el ácido cianhídrico, la cantidad en ácido fórmico procedente de
10 la etapa de producción de gas y que entra en la etapa de purificación es insignificante.

Por lo tanto, es importante eliminar el ácido cianhídrico del gas antes de separar los demás componentes ácidos, tales como H_2S ó
15 CO_2 . Eliminando el ácido cianhídrico mediante lavado con agua fría antes de eliminar los componentes ácidos requiere un equipo adicional; el líquido se lavado tiene que ser regenerado porque generalmente no se puede introducir en el agua industrial; además resulta ineconómico efectuar el lavado solamente con agua
20 fresca.

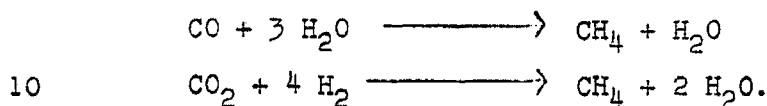
Es sabido de la publicación de solicitud de patente alemana DOS 23 52 425 convertir compuestos de nitrógeno, tales como NH_3 y HCN , también en gases que contienen H_2S en presencia de catalizadores
25 a partir de metales transitorios (se propone especialmente el

sulfuro de hierro) en nitrógeno. Esta reacción se realiza generalmente a temperaturas de 649 a 815°C. En la memoria de patente soviética 439 302 se describe la eliminación de HCN de gases que no se especifican con la ayuda de catalizadores de Cr y Ni a temperaturas de 250 a 450°C. Según las indicaciones de los autores, la actividad del catalizador disminuye fuertemente ya al cabo de 20 horas de servicio. Finalmente, de la publicación de solicitud de patente alemana DOS 22 45 859 es conocido hacer reaccionar ácido cianhídrico en presencia de catalizadores soporte que contienen elementos del 6° y/o 8° grupo secundario en forma de óxido, y eliminar el ácido de determinadas mezclas de gas. Este procedimiento se realiza sin presión. En los ejemplos se usan gases modelo que no contienen óxidos de carbono ni vapor de agua. Consta en la publicación citada que la reacción tiene una conversión satisfactoria tan sólo a partir de 200 o bien 250°C. Se pueden aplicar velocidades especiales de como-máximo, 1500 por hora.

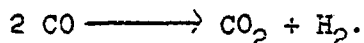
Todos estos procedimientos tienen desventajas que impiden aplicarlos en la práctica. El cometido de la presente invención consistió en eliminar el ácido cianhídrico del gas antes de lavar los componentes ácidos del mismo, poniéndolo en contacto con un catalizador en cuya superficie se hidrogena el ácido cianhídrico con el hidrógeno que en cualquier caso está contenido en el gas.

Un catalizador de este tipo ha de ser estable al azufre y ha de ser

selectivamente activo para la reacción deseada, a saber la hidrogenación del ácido cianhídrico. Desde el punto de vista termodinámico pueden tener lugar varias otras reacciones en contacto con catalizadores, que pueden cambiar desfavorablemente la composición de los gases que contienen óxidos de carbono y vapor de agua. En primer lugar, los óxidos de carbono pueden formar con hidrógeno metano según las siguientes ecuaciones:



Además puede separarse hollín según la ecuación



15 Todas las reacciones arriba mencionadas son indeseadas en vista del cometido de la presente invención.

20 Se ha encontrado ahora que es posible hidrogenar selectivamente el ácido cianhídrico ya a temperaturas bajas y con elevadas cargas aún cuando están presentes óxidos de carbono y vapor de agua. En vista de las indicaciones de las publicaciones DOS 23 52 425 y DOS 22 45 859 esto no era de prever.

25 Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de gases de síntesis que contienen en esencia

monóxido de carbono e hidrógeno, mediante oxidación parcial de hidrocarburos o carbón con gases que contienen oxígeno en presencia de vapor de agua u otro moderador de temperatura apropiado, en un reactor de gas de síntesis no catalizado y sin rellenos, a una
5 temperatura de entre 900 y 1700°C (autotérmica) y una presión de entre 1 y 250 bares, enfriando, a continuación, los productos de reacción, separando el carbono particulado y eliminando las impurificaciones ácidas y llevando a cabo otros tratamientos ulteriores en el orden en sí conocido. El procedimiento está caracterizado por-
10 que los productos de reacción se tratan después de eliminar el carbono particulado pero antes de separar los componentes ácidos, a 100 a 250°C en una zona de hidrogenación catalizada.

En esta zona de hidrogenación catalizada se hidrogenan los trazos
15 del ácido cianhídrico con el hidrógeno contenido en el gas; la concentración de los demás componentes del gas permanece esencialmente inalterada.

La zona de hidrogenación está cargada de un catalizador de hidrogenación que se conoce de la técnica de refinería para procedimientos
20 de desulfuración y denitrificación. Tales catalizadores de refinería contienen por regla general por lo menos un elemento del 6° u 8° grupo secundario del sistema periódico, que generalmente están aplicados en forma de sus óxidos o sulfuros sobre óxidos
25 inorgánicos, ignífugos como soporte.

Como elementos del 6^o grupo secundario entran en consideración el cromo, molibdeno y volframio, prefiriéndose los dos últimos. Como elementos del 8^o grupo sean mencionados el níquel y cobalto.

5 Preferentemente, los catalizadores contienen al menos un elemento del 6^o y 8^o grupo secundario respectivamente, observándose generalmente una relación atómica de 0,8 a 10 átomos de los elementos del 6^o grupo por átomo de los elementos del 8^o grupo. Se usan sobre todo catalizadores que contienen mezclas de uno o varios elementos de
10 6^o y 8^o grupo del sistema periódico. En tal caso, la relación atómica convenientemente estará comprendida entre 1 y 4. Se prefieren en especial los catalizadores que contienen níquel y molibdeno o cobalto y molibdeno y que presentan las relaciones atómicas indicadas.

15

Los óxidos y sulfuros de los metales hidrogenantes generalmente representan un 10 a 45% en peso de todo el catalizador; el resto del 90 a 55% en peso constituye el soporte.

20 Como soporte para los metales catalíticos entran en consideración, sobre todo, los materiales cerámicos, tales como MgO, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ ó mezclas de los mismos, por ejemplo, MgO y Al₂O₃, o compuestos de los mismos, a saber las espinelas; además entran en consideración los silicatos de magnesio o aluminio sintéticos, tales
25 como arcillas y arcillas esméticas, alúminas, p.ej. ...-Al₂O₃ y

$\text{-Al}_2\text{O}_3$ o alúminas hidratadas, tales como bayerita, hidrargileta, boehmita o mezclas de óxidos o hidróxidos de aluminio. Los soportes más preferidos constan de óxidos de aluminio o hidróxidos de aluminio o sus mezclas.

5

En la zona de hidrogenación catalizada se aplican temperaturas de 100 a 250°C, preferentemente 150 a 230°C. Estas temperaturas se refieren a la temperatura de entrada de los productos de reacción procedentes de la separación autotérmica después de haber eliminado el hollín. Ya que en la zona de hidrogenación catalizada no deberá tener lugar una metanización o conversión, las temperaturas de entrada equivalen prácticamente a las de salida. La presión en la zona de hidrogenación será de 1 a 250 bares y se ajustará de manera que corresponda a la presión que rige en el generador deduciendo las pérdidas normales de presión que se presentan durante el curso de elaboración. La velocidad espacial está comprendida entre 1000 y 20 000 por hora (volumen de gas a 1 bar y 0°C). Una presión más elevada favorece la hidrogenación catalítica del ácido cianhídrico de manera que por más elevada la presión de gasificación tanto más baja puede ajustarse la temperatura y tanto más elevada la velocidad específica. Especialmente a presiones de gasificación bajas, la temperatura no deberá sobrepasar los 200°C.

10

15

20

Como sustancias primas para la separación autotérmica entran en consideración: gases, LPG, gasolinas, fuel-oil, fuel-oil pesado, gas-oil

de vacío, residuo de vacío y carbón.

Según la materia prima empleada y las condiciones procesuales, especialmente la presión de gasificación, se obtiene, pasada la
5 zona de desgasificación, es decir después del enfriamiento repentino con agua o después de la recuperación, un gas bruto que tiene la siguiente composición: $H_2 = 62$ a 40% en volumen, $CO = 34$ a 60% en volumen, $CO_2 = 2$ a 6% en volumen. Los demás componentes, tales como CH_4 , N_2 , H_2S , gases nobles etc, generalmente ascienden a menos de 1% .
10 El contenido en ácido cianhídrico del gas bruto depende del contenido en nitrógeno de la sustancia de partida y puede ascender a 1 a 50 ppm en caso de fuel-oil pesado, especialmente a 5 a 25 ppm.

El procedimiento de la invención se describirá en más detalle en
15 los siguientes ejemplos. Los catalizadores A ($CoMo/Al_2O_3$) y B ($Ni/MoAl_2O_3$) se preparan en la siguiente forma y poseen las siguientes propiedades:

Catalizador A

20 A partir de una solución de sal de aluminio se precipita boénmita con amoníaco, se filtra y se lava eliminando las sales. La pasta de alúmina aún mojada se mezcla con nitrato de cobalto y solución de sal de molibdeno (ácido molíbdico o molibdato de amonio). Secado el polvo, se extruye por amasado y conformado en macarrones,
25 seca y se calcina.

Se obtiene un catalizador que contiene un 5% de óxido de cobalto, 13,5% de MoO_3 , resto de Al_2O_3 como soporte, presentando el Al_2O_3 aún impurificaciones de un 2 % en peso de SiO_2 . El catalizador presenta un peso específico aparente de 650 kg/m^3 , una superficie específica de 220 m^2/g y un volumen de poros de $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Catalizador B

En la forma descrita bajo A se preparan macarrones de óxido de aluminio y se calcinan. Estos se impregnan con una solución de níquel y molibdeno, se secan y se calcinan nuevamente. Se obtiene un catalizador que contiene un 3% en peso de NiO y un 15% en peso de MoO_3 , resto de alúmina impurificada con SiO_2 . Presenta un peso específico aparente de 700 kg/m^3 , una superficie específica de $150 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen de poros de $0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$.

15

En todos los ejemplos, el gas que sale de la zona de reacción contiene menos de 1 ppm en vol. de HCN y tiene una composición que corresponde dentro de la exactitud analítica a la composición del gas de entrada. En todos los ensayos se emplea el catalizador en la forma sulfídica. En este contexto hay que tomar en cuenta, sin embargo, que también un catalizador oxidico se transformará gradualmente en la forma sulfídica debido a los compuestos de azufre contenidos en el gas de síntesis bruto. Pero para acelerar la reacción se puede usar el catalizador desde el comienzo en la forma sulfídica.

25

Ejemplo 1

Fuel-oil pesado (residuo atmosférico) se precalienta a 110°C y se introduce por vía de un quemador anular en un reactor de gas de síntesis no catalizado, de paso libre. La densidad del aceite de partida era de 954 kg/m^3 a 16°C (17 grados API), la viscosidad cinemática a 80°C ascendió a $64,0 \text{ m}^2/\text{s}$ (8,45 grados Engler) y el poder calorífico superior a $43\,618 \text{ kJ/kg}$. Un análisis dió la siguiente composición indicada en % en peso: C = 85,50; H = 11,46; S = 1,75; N = 0,35; O = 0,90; y ceniza de un 0,09% en peso. Al mismo tiempo se introduce vapor de una temperatura de 400°C y oxígeno prácticamente puro (99,1% en mol) en el reactor. La relación ponderal de $\text{H}_2\text{O}/\text{combustible}$ asciende a 0,40 y la relación atómica de oxígeno a carbono (en el combustible) es de 0,9072.

Las corrientes alimentadas se hacen reaccionar en la zona de reacción bajo una presión absoluta de aprox. 45 bares y a una temperatura (autógena) de 1306°C . El tiempo de residencia medio en la zona de reacción asciende a aprox. 6 segundos. Mediante oxidación parcial se transforma la corriente de hidrocarburo alimentada en una corriente de gas que - una vez secada indirectamente a 165°C y separado el carbono particulado con agua - presenta la siguiente composición del gas seco en % en mol: $\text{CO}_2 = 3,6$; $\text{CO} = 47,5$; $\text{H}_2 = 48,0$; $\text{CH}_4 = 0,2$; $\text{H}_2\text{S} = 0,4$; y $\text{COS} = 0,16$, N_2 y $\text{Ar} = 0,14$. Como impurificaciones en micoelementos, el gas contiene en ppm en vol.: $\text{NH}_3 = 3$; $\text{HCN} = 18,5$; $\text{HCOOH} = > 0,5$. Cabe mencionar que una parte de dichas impurificaciones ya se ha eliminado del gas

en la separación del carbono particulado. Bajo las condiciones de reacción mencionadas, el carbono particulado asciende a solamente un 1,5% del carbono empleado y ya que se recicla casi en un 90% a la etapa de gasificación, apenas está reflejado en la balanza de sustancias. El gas de la composición arriba indicada después de la separación de las impurificaciones de partículas, está saturado con agua, presenta una temperatura de 82°C y una presión absoluta de aprox. 42,5 bares.

De esta corriente de gas se calientan 4 kmol/h mediante intercambio indirecto de calor a 150°C y se introducen en una zona de hidrogenación que contiene 9 l del catalizador A. La presión operacional equivale a la presión del generador deduciendo las pérdidas normales de presión en los aparatos colocados en medio y asciende en términos absolutos a aprox. 42,5 bares. El caudal mencionado corresponde a una velocidad espacial de 10 000 litros por litro de catalizador y hora.

Ejemplo 2

4 kmol/h de una corriente de gas que se obtuvo según el ejemplo 1 y cuya composición corresponde a la de la corriente de gas de ejemplo 1, se calienta mediante intercambio indirecto de calor a 150°C y se introduce en una zona de hidrogenación cargada con 9 l del catalizador B. La presión absoluta es de 42,5 bares y el caudal mencionado corresponde a una velocidad espacial de

10 000 litros por litro de catalizador y hora.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la
manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las
5 disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modifi-
caciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

10

15

20

25

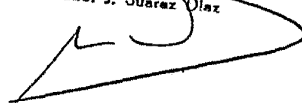
Reivindicaciones

1. Procedimiento para la obtención de gases de síntesis que contienen en esencia monóxido de carbono e hidrógeno, mediante oxidación parcial de hidrocarburos o carbón con gases que contienen oxígeno en presencia de vapor de agua u otro moderador de temperatura apropiado, en un reactor de gas de síntesis no catalizado y sin rellenos, a una temperatura de entre 900 y 1700°C (autotérmica) y una presión de entre 1 y 250 bares, enfriando, a continuación, los productos de reacción, separando el carbono particulado y eliminando las impurificaciones ácidas y llevando a cabo otros tratamientos ulteriores en el orden en si conocido, caracterizado porque el producto de reacción se trata, después de separar el carbono particulado pero antes de eliminar los componentes ácidos, en una zona de hidrogenación catalizada a temperaturas de 150 a 230°C.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tratamiento se lleva a cabo a temperaturas de 150 a 230°C.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque la zona de hidrogenación está cargada con un catalizador que contiene 10 a 45% en peso de metales hidrogenantes del 6º y/o 8º grupo secundario del sistema periódico en forma de sus óxidos y sulfuros y 90 a 55% en peso de un soporte.
4. Procedimiento para la obtención de gases de síntesis tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 16 páginas escritas a máquina por una
sola cara.

5 BASF Aktiengesellschaft

Madrid 21 JUL 1978
J. M. GOMEZ ACEBU Y POMBO
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz



10



15

20

25