



169422

169422

EB/. =

MEMORIA DESCRIPTIVA

para una patente de Invención, por veinte años, por: - Procedimien -
to para la obtención de etileno partiendo de acetileno - a favor de
la razón social **Lomza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Aktie-**
gesellschaft, residente en Basel (Suiza) Aeschenvorstadt, 72 -

-\$-\$-\$-\$-\$-\$-\$-\$-\$-\$

Para la hidrogenación de acetileno en etileno se han propuesto
ya numerosos catalizadores y métodos, los cuales es sabido que no han
conducido todavía a ningún resultado satisfactorio (véase Ackermann,
Brennstoff - Chemie - 18 (1937) p. 357).

5 La conversión lo más cuantitativa posible del acetileno en eti -
leno, que constituye un grado intermedio de reducción del acetileno,
tropieza en la práctica con grandes dificultades. Pues se originan
fácilmente fenómenos perturbadores acompañantes, que conducen a la
formación de productos secundarios inconvenientes, como son por ejem-
10 plo el etano y productos más elevados de condensación y polimeriza -
ción del acetileno y etileno, gasiformes, líquidos y sólidos. Por
ello sufre por un lado el rendimiento en etileno y por otro lado la
estabilidad del catalizador. Como causa principal de estas perturba -
ciones se ha considerado hasta el presente, además de la selectivi -
15 dad deficiente de los catalizadores, la temperatura relativamente
elevada de la reacción, a la cual alcanzan los catalizadores una ac -
tividad suficiente. En la patente alemana 253 160, líneas 27 y si -
guientes, se hace resaltar que por ejemplo los metales del grupo del

169422



2. =

níquel (y otros catalizadores análogos) necesitan para su actividad temperaturas "a las cuales el etileno primariamente formado reacciona de nuevo ya en alto grado y se polimeriza, de suerte que sólo se logra obtener el producto definitivo perseguido con un rendimiento .5 pequeño". En las páginas 48 y siguientes se advierte: "Además, al emplear cuerpos de contacto del grupo del paladio y del platino, la reacción es muchas veces tan tumultuosa que también aquí, lo mismo que en otro grupo, la temperatura asciende localmente por encima del grado requerido". Para un catalizador mixto de paladio y níquel se 10 recomienda una temperatura de 90-100° C ($C_2H_2:H_2 = 1:1$).

En la patente alemana 262 541 se advierte que mediante ensayos detenidos se ha comprobado que esta descomposición inconveniente del acetileno o la formación de productos de polimerización tiene su causa probablemente en el fuerte aumento de temperatura que tiene lugar 15 al fijarse el hidrógeno en el acetileno. Un aumento de temperatura de "por lo menos de 100° C", se considera aquí perjudicial (contrastado por la adición gradual del acetileno). Se propone una temperatura constante de reacción de 98 - 100° C.

En la patente alemana 695 773 se trabaja en fase acuosa a 50° C. Según el procedimiento de la patente francesa 688 791 se trabaja con 20 un catalizador de paladio (en presencia de vapor de agua) con preferencia a 150 - 120° C o según el ejemplo 3, a 90 - 100° C. Pichler (Brenn - Stoff - Chemie 11, p. 396 (1934) valiéndose de una gráfica demuestra que empleando un catalizador de Mo-Ni la formación de etano 25 no aumenta continuamente al aumentar la temperatura, mientras que la formación de etileno llega primeramente a un óptimo situado a unos 60 - 80° C y después decrece rápida y continuamente.

Ackermann (Brennstoff-Chemie 18 (1937) p. 357) indica que con un catalizador mixto (Ni-Mo) se obtiene el mejor rendimiento en etileno 30 con una temperatura en el horno de 60° C, y juntamente se originaron por lo menos 10 % de etano y nunca menos de 15 % de polímeros líquidos, referidos al acetileno empleado.

169422



3. -

5 Teniendo en cuenta estos hechos nos hemos visto ante la alternativa o de trabajar a temperaturas elevadas con transformaciones grandes y malos rendimientos o a temperaturas más bajas con pequeñas transformaciones o cargas. Ni con uno ni con otro método se podía lograr llevar de un modo económico a la práctica el procedimiento.

10 Ahora bien, se ha descubierto que se logran rendimientos extraordinariamente buenos en etileno y unos rendimientos también grandes de los aparatos y catalizadores, cuando sirviéndose de catalizadores que ya a temperaturas mucho más bajas, por ejemplo por bajo de 100° C manifiestan una actividad catalítica considerable, como son por ejemplo el paladio y los catalizadores mixtos de Ni-Pd, se realiza la reducción del acetileno a temperaturas de reacción considerablemente más elevadas que las seguidas hasta aquí, esto es superiores a 150° C, por ejemplo a 200-300° C y más.

15 De este modo se logra un rendimiento por volumen catalítico por lo menos 10 veces mayor que con los métodos hasta hoy usuales. El contenido en etileno es de unos 90 - 98 %, referido a la suma de hidrocarburos en los gases de reacción y el rendimiento referido al etileno es de 85 - 90 % y más. La formación de productos secundarios de peso molecular más elevado, gasiformes, líquido y sólidos es al mismo tiempo muy pequeña.

20 Estos buenos resultados que se hallan en oposición a los obtenidos por otros investigadores, se logran en primer lugar gracias a trabajar a las temperaturas elevadas antes indicadas y al empleo de los citados catalizadores. Pero al mismo tiempo debe seleccionarse convenientemente toda una serie de factores a continuación señalados y concordarlos entre sí debidamente para dirigir la reacción en el sentido requerido de lograr los mejores rendimientos y las transformaciones máximas.

25 Teniendo en cuenta las difícilísimas condiciones de la reacción tienen importancia esencial e incluso decisiva las diversas condicio-

169422



4. -

nes de trabajo para la práctica del procedimiento con los catalizado -
res según el invento y a las elevadas temperaturas citadas, como son
el tiempo de permanencia, la velocidad de los gases, la concentración
de los componentes de la reacción, la cantidad de catalizadores y la
5 preparación del catalizador, los vehículos de éste y la evacuación
del calor. La capacidad extraordinariamente elevada de reacción del
acetileno a las temperaturas relativamente elevadas empleadas en el
trabajo ofrece equilibrios de reacción muy lábiles, los que parece
se han tenido poco en cuenta por los anteriores investigadores.

10 Por otro lado, no han faltado tampoco ensayos para trabajar a
temperaturas más altas, por ejemplo hasta 500° C, pero entonces se
emplearon catalizadores con poca actividad catalítica específica,
por ejemplo el óxido de celio, el aluminio, telurio; pues con cata -
lizadores muy activos no se obtenía resultado. Pero tampoco estos
15 ensayos produjeron resultados satisfactorios.

Los diversos factores que deben tenerse en cuenta para el éxito
en la práctica del procedimiento, se refieren en parte a medidas nue-
vas o más o menos conocidas, que a continuación se señalan particu -
larmente:

20 1/ Los catalizadores muy activos se emplean preferentemente en
concentración pequeña sobre vehículos adecuados, por ejemplo sólo
unos 5 - 20 mg y menos de paladio invertido para una producción día-
ria de 1 kg de etileno. Siendo buenas las condiciones de la reac -
ción bastan ya cantidades de Pd de 0,1 - 1 mg por 1 kg. de etileno.
25 Debe evitarse toda concentración grande de catalizador, pues de lo
contrario se presentan diversas perturbaciones como son sobrecaldeos
locales, descomposiciones y otros procesos secundarios.

30 2/ Como vehículos del catalizador se prestan (con ciertas condi-
ciones previas) algunas de las sustancias usuales, por ejemplo alu -
minio, hierro y sus aleaciones, que se emplean por ejemplo en forma
de granos, tubos, anillos tubulares o telas metálicas, que preferen -
temente se recubren de una delgada película de sustancias oxídicas

169422



5. -

5 conteniendo vidrio soluble. El aluminio o sus aleaciones, por ejemplo el Raney-níquel, y el aluminio eloxidado, suministran ya con un tratamiento directo mediante disoluciones de Pd, buenos catalizadores. La plata paladiada se ha demostrado por el contrario ser prácticamente ineficaz y las telas metálicas de Ni paladiadas sólo como débilmente activas. También se ha comprobado ser inconvenientes los cuerpos de contacto por lo demás usuales a base de tierra de infusorios.

10 3/ Tiene gran importancia la formación del catalizador. El catalizador recién reducido es sin ningún tratamiento previo conveniente mucho más activo y al mismo tiempo muy poco selectivo, lo que entre otras ocasiones se manifiesta al poner en marcha los aparatos con precaución en el hecho de que el contenido en etano de los gases de escape es al principio muy elevado, por ejemplo de 20 - 30 % y más, y esto a pesar de la pequeña cantidad de catalizador indicada anteriormente como conveniente.

15 El catalizador por tanto debe formarse primero debidamente, esto es tratarse previamente, con objeto de que en servicio permanente dirija la reacción (reacción) en el sentido perseguido. Esto se realiza de la mejor manera durante la puesta en marcha de la reacción gracias a someter al catalizador al principio a condiciones que lo alteren en grado mínimo. Al principio durante varias horas (de medio hasta un día) deben mantenerse en el trabajo condiciones lo más suaves posible, a las cuales no puedan ante todo presentarse descomposiciones bruscas del acetileno. También debe evitarse lo más posible la formación de cantidades considerables de productos oleaginosos y sólidos de condensación y polimerización. Se procura amortiguar las porciones excesivamente activas del catalizador, las cuales presentan entre otras cosas una selectividad inconveniente y por eso dan lugar a una formación muy grande de etano y de hidrocarburos de más elevado peso molecular, gasiformes y líquidos. Todavía es más perjudicial la acción de estas partículas demasiado activas de catalizador por lo que se refiere a la formación de puntas de temperatura, o

169422



6. -

sea de acumulaciones locales perjudiciales de calor, que inician fácilmente procesos de descomposición, a consecuencia de los cuales todo el catalizador (y no sólo las porciones activas del mismo) puede en breve tiempo tornarse completamente inútil.

5 Una formación del catalizador conveniente para el método propuesto se logra esencialmente gracias al hecho de que con un gran exceso de hidrógeno y una gran velocidad de los gases se dejan pasar primero sobre el contacto sólo pequeñas cantidades de acetileno y al principio precisamente a temperaturas moderadas. Con el decurso de varias horas se aumenta el contenido en acetileno del gas de refresco y finalmente también las temperaturas de reacción hasta los valores extremos previstos.

10 Se ha comprobado también ser conveniente escalonar la concentración del catalizador en el sentido de la ley de masas o de la velocidad de reacción en dirección de la corriente gaseosa.

15 4/ La evacuación o aprovechamiento del calor de reacción se facilita esencialmente gracias a la temperatura relativamente elevada de trabajo valiéndose de las medidas usuales en la técnica del calor para este objeto. Para suavizar el efecto pirométrico pueden incorporarse a la mezcla de hidrógeno y acetileno del modo conocido gases y vapores inertes, por ejemplo, nitrógeno, vapor de agua, etc.

20 5/ El resultado final depende también en alto grado del tiempo de permanencia, que debe ser lo más breve posible, por ejemplo de 1/10 hasta 1 segundo próximamente y aún menos. De modo correspondiente habrá que calcular también la velocidad de los gases.

25 6/ Debe atenderse además a que con buena conductividad térmica la capacidad térmica de todos los materiales que se encuentran en el contorno inmediato de la zona de reacción propiamente tal, se escoja elevada en comparación con el contenido térmico de los gases de reacción.

30 Ejemplo /1/ - 10 retículos o telas metálicas de Al de 4 cm de diámetro y $\frac{2}{mm}$ de ancho en las mallas se recubrieron de una delgada

169422

7. -



película constituida por alúmina, gel de sílice y vidrio soluble, se secaron a unos 350-400° C y luego a la temperatura del local se trataron con una disolución acuosa diluida de cloruro paladioso, correspondiente en total a 5 mg de Pd.

5 Los ensayos se realizaron en un aparato a modo de tubo en forma de U. La admisión y regulación del calor se realizó mediante un baño de aceite y la determinación de la temperatura de reacción, con auxilio de un pirómetro dispuesto en el centro y muy cerca por encima de las telas. Debe tenerse en cuenta que la temperatura efectiva de la
10 reacción en el mismo catalizador, es evidentemente todavía mucho mayor que la temperatura media medida en el gas saliente.

Después de reducir el cloruro paladioso en corriente de nitrógeno, se aumentó poco a poco la temperatura del baño de aceite y se agregó sucesivamente C_2H_2 . En las condiciones definitivas de la reacción pasaron 30 litros de acetileno y 120 litros de hidrógeno junto
15 con 60 g de vapor de agua por hora a través del aparato. Con una temperatura en el baño de aceite de 160° C, señaló el pirómetro una temperatura de 220 - 230° C en el gas de escape. Estos gases junto con unos 1,5 - 2 % de acetileno contenían 19 - 20 % de etileno. Del acetileno transformado se transformaron 92 - 95 % en etileno y el resto en etano y en hidrocarburos gasiformes un poco más elevados. Productos de condensación oleaginosos y sólidos sólo pudieron comprobarse en ligeras trazas. El rendimiento del acetileno fué por consiguiente muy elevado, esto es, superior a 90 %.

25 Ejemplo /2/ - Disponiendo de otro modo el ensayo se arrolló en un tubo de hierro de 104 mm de diámetro una tela de aluminio de una longitud de 10 cm y en tres capas se embadurnó con una pasta acuosa compuesta de una mezcla de polvo de pómez, óxido de aluminio calcinado y polvo de gel de sílice. La superficie se impregnó de una disolución diluida de vidrio soluble y se secó a 100° C. El catalizador
30 propiamente tal se componía de 10 mg de paladio que mediante pincelada repetido se aplicó uniformemente en la superficie en forma de

169422

8. -



una disolución acuosa de cloruro paladioso.

El tubo vehículo del catalizador se introdujo en otro segundo tubo de hierro, de modo que resultó una cámara intermedia por todos lados de unos 2 - 3 mm. Según las medidas ordinarias de preparación, como se han descrito en el anterior ejemplo y presentado en la parte general de esta descripción, con una temperatura inicial de unos 160° C y temperaturas de reacción medidas de unos 220 - 240° C se obtuvieron transformaciones que se reproducen a continuación en forma de cuadro:

10	Gas refresco l/h		Rela ción	Gas de escape en % referido a la can- tidad total de gas			Gas escape en % referido a los gases reaccio- nantes. C ₂ H ₄	Temp. reac- ción °C.
	C ₂ H ₂	H ₂		C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆		
	200	800	1:4	0,2	22,8	0,7	97,0	220
	300	1200	1:4	1,6	19,0	1,2	94,0	240
	150	450	1:3	0,4	30,0	0,7	97,7	222
15	300	900	1:3	1,8	28,0	1,8	94,0	230

El rendimiento corresponde por consiguiente a unos 3 - 4 kg de etileno por día o a unos 2 - 3 g de paladio invertido por tonelada de etileno.

N O T A
=====

La presente memoria descriptiva, consta de las siguientes rei-
vindicações:

1. - Procedimiento para la obtención de etileno partiendo de ace-
tileno e hidrógeno en presencia de catalizadores a temperatura eleva-
da, caracterizado porque se trabaja por encima de 150° C, por ejemplo
a 200 - 300° C y más y se emplean catalizadores, que ya a temperatu-
ras mucho más bajas, por ejemplo por bajo de 100° C desarrollan una
actividad catalítica notable.

169422



9. -

2. - Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque se trabaja a temperaturas de 200 - 300° C.

3. - Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque como catalizador se emplea por lo menos un elemento del grupo del platino.

4. - Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque como catalizador se emplea paladio.

5. - Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque se emplean catalizadores mixtos que contienen un elemento del grupo del platino, especialmente paladio.

6. - Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque como vehículo del catalizador se emplean sustancias con buena conductividad térmica, especialmente metales, por ejemplo, aluminio, hierro y aleaciones de los mismos.

7. - Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque como vehículos del catalizador se emplean metales que se circundan de una delgada capa de sustancias oxídicas, por ejemplo de alúmina, gel de ácido silícico y vidrio soluble.

8. - Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque se emplean cantidades pequeñas de los catalizadores de metales nobles, por ejemplo 5 a 20 mg de Pd y menos, con referencia al rendimiento diario de 1 kg de etileno.

9. - Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque en la fase inicial de la reacción, esto es, durante por lo menos varias horas, se forma el catalizador sometándolo a esfuerzos que lo conserven muy bien.

10. - Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque la concentración del catalizador se escalona en el sentido de la corriente gaseosa según la ley de la actuación de las masas o según la velocidad de reacción.

11. - Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque el tiempo de permanencia se escoge lo más breve po -

169422 10. -

28 MAR



sible y la velocidad de los gases con un valor correspondiente.

5 12. - Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque siendo buena la conductividad térmica se escoge grande, en comparación con el contenido térmico de los gases reaccionantes, la capacidad térmica de todos los materiales que se encuentran en el contorno o en el inmediato contorno de la zona de reacción propiamente tal.

12. - Procedimiento para la obtención de etileno partiendo de acetileno -

10 Según se describe y reivindica en esta memoria descriptiva.

La cual consta de diez hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 28 de Marzo de 1945. -