

P. 5.052 ;

US. Ser. N°622.798 filed 17/X/45.-
Clinton H. Holder. "Chemical Process".

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



174511

=2 AGO. 1946

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Elizabeth, N. J., ESTADOS UNIDOS DE AMERICA, por:

"UN METODO DE PRODUCIR MONOXIDO DE CARBONO
"SUSTANCIALMENTE PURO".

Las nuevas características de este invento se describen plenamente en la siguiente descripción y en las reivindicaciones.

El objeto principal del invento es producir una calidad pura de monóxido de carbono.

Actualmente, las investigaciones en la industria



174511

del petróleo se dirigen hacia el desarrollo de procedimientos para la producción de hidrocarburos partiendo de CO e hidrógeno. A medida que las fuentes naturales de petróleo crudo se vayan agotando, los procedimientos tales como el de Fischer para la reacción de monóxido de carbono con hidrógeno para formar hidrocarburos, alcoholes, etc., llegarán a ser más importantes por el hecho de que representan un método de preparar hidrocarburos partiendo prácticamente de los constituyentes básicos, carbono e hidrógeno.

Un antiguo método de obtener monóxido de carbono con un coste bastante reducido, consiste en hacer pasar vapor de agua sobre carbón o coque incandescente. El producto obtenido contiene una pluralidad de gases inertes e indeseados que son difíciles de eliminar, de forma que la pureza del producto esté por debajo de la deseable para su uso en la síntesis de Fischer y procesos similares. Esto queda ilustrado por el siguiente análisis aproximado de una calidad comercial de monóxido de carbono:

CO	88%
N ₂	4-5%
H ₂	4-5%
CO ₂ y O ₂	0.2-2%

Como quiera que N₂, H₂ y CO tienen características similares de presión de vapor y no responden a los métodos químicos comunmente usados, a los prácticos, o a ambos, de separación, el problema de purificar el monóxido de carbono es difícil y costoso.

El presente invento se refiere a un método de producir una calidad pura de monóxido de carbono y en términos

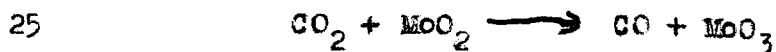


amplios comprende hacer pasar bióxido de carbono sobre esta-
 lizadores que contienen óxidos de los metales del Grupo VI
 del Sistema Periódico, cuyos óxidos se han reducido previa-
 mente por tratamiento con H_2 . Sin el deseo de quedar limi-
 5 tados a los detalles específicos aquí contenidos, sino sola-
 mente con el fin de ilustrar el invento, se expone a continua-
 ción un ejemplo específico del mismo.

EJEMPLO

Bióxido carbónico substancialmente puro se hizo
 10 pasar sobre un catalizador de óxido de molibdeno sobre alú-
 mina, que había sido previamente reducido por tratamiento con
 un exceso de hidrógeno a $538^{\circ}C$, bajo presión atmosférica.
 El bióxido de carbono fué alimentado en proporción de 10 vo-
 lúmenes por volumen de catalizador por hora, manteniéndose
 15 la temperatura a $538^{\circ}C$, mientras que la presión fué la atmos-
 férica. Se analizó una muestra del gas que salía de la zo-
 na de reacción, comprobándose que contenía 30% de monóxido
 de carbono. En otro ensayo hecho en las mismas condicio-
 nes, el gas que salía de la masa de reacción contenía 24.4 volú-
 20 menes por ciento de monóxido de carbono.

Sin el deseo de quedar ligados a ninguna teoría,
 se cree que el mecanismo implicado en la reacción que tiene
 lugar en el ejemplo anterior puede ser representado por la
 siguiente ecuación:



El análisis y la inspección del catalizador mues-
 tra que no había absorción general de gas, indicando que en
 el gas de salida estaba presente un mol de CO por cada mol



174511

de CO_2 que reaccionó con el catalizador.

En el dibujo adjunto se representa diagramáticamente un aparato en el cual puede llevarse a cabo una modificación preferida de este invento.

5 El proceso representado es cíclico en su naturaleza, existiendo un periodo de reacción durante el cual el CO_2 es reducido por el catalizador; siguiendo a esta fase hay un periodo de reducción en el cual el catalizador es
10 puesto en contacto con hidrógeno con el fin de llevarlo de nuevo al estado de valencia inferior requerido para su reacción con el bióxido carbónico alimentado.

Con referencia detallada al dibujo, CO_2 (obtenido, por ejemplo, partiendo de gases quemados lavándolos con una solución acuosa de, por ejemplo, K_2CO_3 para disolver el
15 CO_2 en una torre de absorción, de la cual se extrae la solución y se calienta en una torre separada para expulsar y recuperar el CO_2) se introduce en el presente sistema mediante el tubo 12 y luego se mezcla con un material pulverizado del
20 caracter descrito, tal como óxido molibdenoso, que pasa desde el tubo 13 al tubo 12, donde se mezcla con el CO_2 para formar una suspensión que luego es llevada al reactor 15. Este es del tipo sedimentador diferido, es decir, que el
óxido de molibdeno en polvo con un tamaño de partícula desde
40 micras a 200 mallas forma dentro del reactor 15 una sus-
25 pensión densa y turbulenta que se mantiene controlando la velocidad del CO_2 a medida que asciende por el reactor 15 dentro de los límites de 0.15/3, con preferencia de 0.15 a 0.90 metros por segundo. Se observará que el reactor esté



174511

provisto de un miembro perforado G a través del cual pasa la suspensión, siendo la función de la placa perforada o rejilla G ayudar a la distribución de la suspensión. La suspensión densa tendrá un nivel superior en L, que depende del número real de Kgs. de óxido molibdenoso pulverizado alimentado al reactor 15 y, desde luego, de la altura del reactor. Por encima de L, hay un espacio de liberación S en el cual la concentración de sólidos en el gas disminuye bruscamente de modo que cuando el gas sale eventualmente por el tubo 20, está muy disminuido su contenido de sólidos. Para eliminar más los sólidos arrastrados, la suspensión se hace pasar a través de uno o más separadores centrífugos 21 con el fin de separar el material sólido pulverizado que es devuelto por el tubo de inmersión 22 al cuerpo principal del catalizador en el reactor 15. En el reactor, el bióxido de carbono es reducido a monóxido de carbono mientras que, por supuesto, el óxido molibdenoso es oxidado hasta formar óxido molibdico, al menos en parte. Refiriéndonos de nuevo al producto que sale del reactor, el mismo es retirado del separador o separadores centrífugos 21 por una tubería 25 y, al menos en parte, devuelto al ciclo por el tubo 26 que tiene una bomba 28. Esta devolución al ciclo del producto aumentará en parte el nivel de conversión. Es aconsejable regular la proporción ponderal de CO₂: óxido molibdenoso alimentado al reactor, a un valor que esté ligeramente por debajo de las proporciones ponderales estequiométricas que son de unos 0.34 Kgs. de bióxido de carbono por Kg. de óxido molibdenoso. Se ha demostrado que la proporción gas de devo-

5
10
15
20
25



174511

lución al ciclo; nueva alimentación debe ser de 5-15 volúmenes de gas en el tubo 26 por volumen de CO en el tubo 12. Se ha comprobado además que con el fin de crear la fluidificación adecuada del óxido molibdenoso en el reactor 15, la
5 velocidad del gas (es decir, el CO₂ y otros gases que pasen por el reactor) es más bien crítica y debe mantenerse dentro de los límites de 0.09-2.5 metros)segundo. En un reactor que contiene una capa fluidificada de catalizador de 3 metros de altura (3 metros de G a L) el peso de CO₂ por unidad de peso de óxido molibdenoso por hora alimentado al
10 reactor debe ser de 0.4 aproximadamente. En esta relación están incluidas las corrientes combinadas de nueva alimentación y de devolución al ciclo. (tubos 12 y 26).

El catalizador oxidado es retirado del reactor por el tubo 30 y luego se pasa a una zona reductora 32 donde es
15 tratado con gas rico en hidrógeno que entra en el sistema por el tubo 35, pasa por el tubo 36 y luego al tubo 30 donde se mezcla con el óxido de molibdeno para formar una suspensión que es llevada a la parte inferior del reductor
20 32, provisto también de un miembro perforado G₁. Para controlar el flujo de óxido molibdeno oxidado procedente del reactor 15, disponemos una válvula de compuerta 31; y además, es preferible disponer en la tubería 30 una pluralidad de derivaciones 33 en las cuales pueden inyectarse lentas
25 corrientes de gas con el fin de fluidificar el material de la línea de extracción 30. A la suspensión en el reductor 32 se le da la forma de una masa densa bullente controlando la velocidad de ascenso del gas del mismo modo y den-



174517

tro de los mismos límites que se han especificado para conseguir el mismo resultado en el reactor 15. En el reductor 32, es reducido el óxido molibdíco y después de pasar por el cuerpo de la suspensión de fase densa dispuesto entre G_1 y L_1 , el gas pasa a un espacio de liberación S_1 donde el catalizador se separa y el gas es eventualmente retirado por el tubo 40. Sin embargo, como quiera que en el caso del reactor 15, el gas contendrá todavía catalizador arrastrado, es forzado a través de uno o más separadores centrifugos 42 con el fin de separar el material sólido finamente dividido que es devuelto por el tubo de inmersión 45 al cuerpo principal en el reductor 32. El gas es retirado del separador o separadores por el tubo 50, luego es descargado en un separador hidráulico 52. Desde luego, se entenderá que el gas hidrógeno reacciona con el óxido molibdíco para formar agua y el agua formada es separada del gas en el separador 52 y retirada por el tubo 53, el paso que el gas que contiene hidrógeno es expulsado del sistema mediante el tubo 55 o, con preferencia, es expulsado solo en parte por el tubo 55, siendo el resto devuelto al ciclo por el tubo 60, la bomba 62, y el tubo 36, de nuevo al reductor. Mientras tanto, el óxido de molibdeno reducido es retirado por el tubo 63 que tiene una válvula 64 de control del paso y toma de gas 65, mientras se inyectan por las mismas lentas corrientes de gas con el fin de fluidificar el óxido de molibdeno descendente.

Refiriéndonos de nuevo a los separadores centrifugos 21, se recordará que una parte del material retirado por



174511

el tubo 25 es devuelto al ciclo al reactor 15. Sin embargo, se retira una corriente para la recuperación del producto y este material es recuperado por el tubo 70 y por tanto descargado en un lavador 72 donde se le hace fluir hacia arriba en oposición a una solución descendente de carbonato potásico introducido por el tubo 73. La finalidad de la solución de carbonato potásico es expulsar por el lavado el CO_2 no convertido. El monóxido de carbono así purificado es retirado por arriba del lavador 72 por el tubo 75 y llevado al lugar de almacenaje (no representado). La solución de carbonato potásico que contiene CO_2 disuelto es retirada por el tubo 80 y después de calentarla (en aparatos no representados) para eliminar el CO_2 , la misma es devuelta al lavador por el tubo 73.

Debe señalarse que la cantidad de hidrógeno suministrada al reductor 32 desde la corriente de nueva alimentación y la corriente de devolución al ciclo está ligeramente en exceso sobre la cantidad teórica requerida para reducir el óxido de molibdeno a óxido molibdenoso. La cantidad de hidrógeno suministrada al reductor 32 es ajustada de modo que el hidrógeno total procedente de la tubería 35 de nueva alimentación y de la tubería 60 de devolución al ciclo, sea de unos 0.02 kgs. de hidrógeno por kg. de óxido molibdico y hora.

El catalizador puede añadirse al sistema según se desee, desde una tolva de almacenaje 80 a través de un tubo 82 que tiene una válvula de corredera 83 y está provisto con las usuales tomas para el gas 85 mediante las cuales pue-



174511

de introducirse gas en el tubo de extracción 82 con el fin de aumentar la fluidez del polvo en la misma.

5 La cantidad de bióxido de carbono no reaccionado que pasa a través del sistema es función de la magnitud de devolución del producto a la zona de reacción. Incluso con la devolución de producto a la zona de reacción, la corriente que entra en el lavador 72 por el tubo 50 puede contener de 10-15% de CO_2 no convertido. Sin embargo, éste es eliminado con eficacia gracias a la operación de lavado en contracorriente en el lavador 72, como antes se describió.

10 Todo el proceso puede llevarse a cabo a la presión atmosférica o en la escala de 0 a 7 kgs./ cm^2 . La temperatura del reactor 15 es del orden de los $482^\circ C$, al paso que la del reductor 32 puede ser del orden de los $649^\circ C$.
15 Las temperaturas elevadas en el reductor favorecen una reducción más extensa y por consiguiente dan al catalizador mayor capacidad para reducir el bióxido de carbono a monóxido de carbono.

20 Los resultados finales de la operación anterior según se describe son producir monóxido de carbono con una pureza de 99% o más.

25 En lugar de usar monóxido de molibdeno en polvo como catalizador, pueden emplearse otros óxidos de metales del Grupo VI, tales como óxido de cromo u óxido de tungsteno. También para obtener mejor contacto entre el catalizador y el CO_2 , es deseable impregnar el catalizador de óxido sobre un agente espaciador o portador tal como alúmina, sílice o pomez en cantidades tales que, por ejemplo, el óxido de



174511

molibdeno u otros constituyentes óxidos forman el 10-30% del peso de la composición total de catalizador. También otros materiales tales como el hierro, el magnesio y el zinc reducirán el bióxido de carbono cuando se calienten a la debida temperatura. Las reducciones que hacen uso de estos metales van usualmente seguidas por un depósito de carbono libre y, por consiguiente, como quiera que el empleo de los óxidos de metales del Grupo VI no da por resultado el depósito de cantidades importantes de carbono, preferimos el uso del último tipo de óxidos, bien solos, bien soportados.

La principal ventaja del presente procedimiento sobre los métodos existentes de preparar monóxido de carbono, reside en el hecho de que, partiendo de bióxido de carbono substancialmente puro (98%), se obtiene un producto con bióxido de carbono como impureza principal que es fácilmente eliminada por lavado como antes se ha explicado.

Como quiera que el bióxido de carbono puede prepararse con relativa facilidad y con poco coste, por ejemplo, lavando gases quemados con una solución acuosa de carbonato potásico y separando luego de la solución por calentamiento el bióxido carbónico disuelto, la necesidad de un material de partida puro no perjudica la utilidad del presente procedimiento. En otros términos, es relativamente sencillo y barato preparar bióxido de carbono de una pureza de 98% o más.

Numerosas modificaciones del invento pueden hacerse por los profesionales, sin apartarse del espíritu del mismo.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en



174511

los Estados Unidos de América el 17 de octubre de 1945, bajo el número 622.798, se recoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de Propiedad Industrial.

-o- N O T A -o-

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

10 1ª - El método de producir un monóxido de carbono substancialmente libre de impurezas que no sean otros óxidos de carbono, que comprende poner en contacto bióxido de carbono substancialmente puro a temperaturas elevadas con un catalizador consistente en un óxido reducido de un metal del Grupo VI.

15 2ª - El método de preparar monóxido de carbono substancialmente puro, que comprende poner en contacto bióxido de carbono substancialmente puro con un óxido reducido de un metal pesado del Grupo VI del Sistema Periódico, a temperaturas elevadas, durante un período de tiempo suficiente para efectuar la conversión deseada, retirar los gases de reacción del contacto con el catalizador y purificar los gases de reacción eliminando el bióxido de carbono no reaccionado

20



1946

174511

del monóxido de carbono formado.

3º - El método según se reivindica en el punto 2º., en el cual los gases que salen del contacto con el catalizador son puestos en contacto con una solución de carbonato potásico durante un periodo de tiempo suficiente para eliminar substancialmente el bióxido de carbono de su mezcla con el monóxido de carbono.

4º - El método del punto 2º., en el cual el proceso es llevado a cabo a presión substancialmente atmosférica,

5º - Un método continuo para preparar monóxido de carbono substancialmente puro, que comprende cargar continuamente bióxido de carbono substancialmente puro sobre una masa fluidificada de un óxido de un metal pesado del Grupo VI contenido en una zona de reacción, permitir el contacto entre el bióxido de carbono y el óxido del metal del Grupo VI a temperaturas elevadas durante un periodo de tiempo suficiente para llevar a cabo la conversión deseada, retirar un producto que contiene cantidades substanciales de monóxido de carbono, devolver el ciclo a la zona de reacción una parte de dicho producto retirado, hacer que el resto del producto retirado de la zona de reacción fluya hacia arriba en una zona de absorción en contra de una solución acuosa de un carbonato de metal alcalino descendente, con lo cual el bióxido de carbono no convertido es separado del producto por disolución, recuperar de la zona de absorción una corriente gaseosa que comprende monóxido de carbono substancialmente puro, retirar el óxido del metal del Grupo VI de la zona de reacción,



1946

174511

llevarlo a una zona reductora donde se le da la forma de una suspensión densa de dicho óxido de metal del Grupo VI en un gas que contiene hidrógeno, hacer que el óxido del metal del Grupo VI permanezca en esta zona durante un periodo de tiempo suficiente para efectuar la reducción de dicho óxido de metal del Grupo VI, extraer este último de la zona últimamente citada y devolverlo al ciclo a la zona de reacción.

6º - El método reivindicado en el punto 5º., en el cual el óxido del metal del Grupo VI es un óxido de molibdeno.

7º - El método expuesto en el punto 5º., en el cual se mantienen en la zona de reducción temperaturas de hasta 649°C.

8º - El método reivindicado en el punto 5º., en el cual la cantidad de hidrógeno suministrado a la zona de reducción está en ligero exceso estequiométrico del requerido para reducir el óxido del metal del Grupo VI desde la valencia de seis hasta una valencia de cuatro.

9º - Un método de producir monóxido de carbono sustancialmente puro.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

Este Memoria consta de trece hojas escritas por una sola cara.

Madrid,

-2 AGO. 1946

P. A.

Alberto de Navarrete

Por Poder

Ch/

