

191154

10



PATENTE DE INVENCION

MEMORIA DESCRIPTIVA

191154

sobre:

"Procedimiento para anular el ataque corrosivo del
"ácido fosfórico concentrado".

=====

SOLICITANTES: CALIFORNIA RESEARCH CORPORATION,
domiciliados en 200 Bush Street,
SAN FRANCISCO, California, Estados
Unidos de America.

=====

Este invento se refiere a un procedimiento para anular el ataque corrosivo de los aceros austeníticos de elevada proporción de cromo-níquel por el ácido fosfórico concentrado y, más especialmente, a un método para impedir dicho ataque durante las reacciones de catalización de hidrocarburos por ácido fosfórico a concentraciones superiores al 100% aproximadamente, calculadas sobre la base o al estado de ácido orto-fosfórico y realizadas aquellas a temperaturas superiores a 93° C. en vasijas de reacción construidas con dichos aceros, o con ellos revestidas.



- Es sabido que el ácido fosfórico constituye un catalizador eficiente para determinadas reacciones orgánicas tales como la alcoholación de cuerpos de la serie aromática con olefinas, la isomerización de éstas y,
15. especialmente para la polimerización de olefinas normalmente gaseosas. El ácido, para estos fines, se emplea en forma de una masa de líquido o distribuido en película delgada sobre un sólido inerte y no poroso, tal como el cuarzo. El ataque corrosivo del ácido fosfórico sobre
20. los distintos materiales disponibles para la construcción de vasijas de reacción adecuadas para llevar a cabo reacciones de esta índole, es tan rápido que este catalizador no se ha empleado con anterioridad en los dispositivos comerciales destinados a la alcoholación, isomerización
25. o polimerización.

- Un objeto de este invento es proporcionar un método para impedir el ataque por el ácido fosfórico concentrado, de los aceros austeníticos que contengan una gran proporción de cromo-níquel y un pequeño contenido de
30. carbono.

- Otro objeto de este invento es proporcionar una combinación de un material de construcción, de una concentración de ácido fosfórico y de un inhibidor de corrosión, que haga posible la polimerización comercial de olefinas
35. normalmente gaseosas catalizadas por ácido fosfórico líquido, por medio de la cual se eliminen prácticamente los riesgos del procedimiento y los desfavorables efectos económicos de la corrosión.

- Los aceros austeníticos de elevada proporción
40. de cromo-níquel, son fácilmente asequibles como materiales



- para la construcción de vasijas de reacción en escala comercial. Son , por esencia, resistentes al ácido y los problemas implicados por la fabricación de estos aceros están perfectamente estudiados. Se han empleado con éxito
45. en la construcción de una gran variedad de artículos comerciales y de vasijas grandes y pequeñas y resultan en alto grado adecuados para construcción de vasijas de reacción y de tuberías de conexión a emplear en los procedimientos en los que se utilice ácido fosfórico concentrado, como
50. catalizador, en los casos en que la proporción de su corrosión se reduce del modo a continuación descrito.
- La denominación "aceros austeníticos de elevada proporción de cromo-níquel" empleada en esta Memoria, se destina a incluir aceros austeníticos que contengan por
55. lo menos 16% y hasta alrededor del 30% de cromo, por lo menos el 7% y hasta alrededor del 20% de níquel, no más de 0,1% de carbono y, si se desea, una pequeña cantidad de molibdeno, del orden de 0,5% a 8% aproximadamente y , corrientemente, comprendida entre 1% y 5%. El Instituto
60. Americano del Hierro y del Acero (AISI) ha clasificado los aceros aleados y, para conveniencia de fabricantes y usuarios de aceros, ha redactado especificaciones para una gran cantidad de aceros aleados, identificados por un número de tipo AISI. Los aceros tipos 316, 317 y 304
65. son representativos de aleaciones austeníticas de gran contenido de cromo-níquel, comercialmente asequibles. El acero tipo 304, contiene de 10% a 20% de cromo, de 8 a 11% de níquel, un máximo de 0,08% de carbono , y el resto de hierro. El tipo 316 contiene de 16 a 18% de
70. cromo, de 10 a 14% de níquel, de 2 a 3% de molibdeno, un



- máximo de 0,1% de carbono, y el resto de hierro. El metal tipo 317 contiene de 18 a 20% de cromo, de 10 a 14 % de níquel, de 3 a 4% de molibdeno, un máximo de 0,1% de carbono y el resto de hierro. Estas aleaciones especiales, y
75. otras comprendidas dentro de los límites más amplios de composición antes indicados, pueden convertirse en altamente resistentes al ataque corrosivo del ácido fosfórico concentrado por la adición al ácido de pequeñas proporciones de cobre, arsénico, antimonio, bismuto, plata, hierro, en
80. disolución , o mezclas de estos metales.
- Se ha comprobado que el ataque de los aceros austeníticos con gran proporción de cromo-níquel, por el ácido fosfórico, disminuye acusadamente a concentraciones del ácido superiores al 100% aproximadamente, calculado al
85. estado de ácido ortofosfórico. Se realizaron varios ensayos de prueba en los que el acero tipo 317 se expuso al ataque de ácido fosfórico concentrado, a concentraciones del orden de 85 a 115% , y a temperaturas comprendidas entre los límites de 93° C y 204° C. La concentración del
90. ácido fosfórico se determina titulando una muestra tarada o pesada de ácido con una base de concentración conocida. De la titulación se calcula el peso de ácido ortofosfórico equivalente a la base consumida, y luego se determina la concentración de la muestra dividiendo el peso calculado
95. por el peso medido de la mezcla, y expresando el resultado como porcentaje de ácido ortofosfórico. Los resultados de estos ensayos se resumen en la fig. 1 adjunta, que es una representación gráfica de la variación de las proporciones de corrosión con la concentración del ácido, a distintas
100. temperaturas. De la figura se deduce que cuando la concen-



- tración del ácido asciende por encima del 95% aproximadamente, y especialmente cuando es superior a 100%, la proporción de ataque corrosivo disminuye con gran rapidez al aumentar la concentración del ácido. La figura acusa
105. claramente que puede conseguirse un grado considerable de control sobre la proporción en que las aleaciones austeníticas de elevado contenido de cromo-níquel son atacadas por el ácido fosfórico, llevando a cabo una selección adecuada de temperatura y concentración del ácido. Puede establecerse
110. una proporción máxima tolerable de corrosión de 0,25 mm. por mil horas, basada en consideraciones de economía y seguridad, y si la corrosión se mantiene en esta proporción o por debajo de ella, puede conseguirse una duración en servicio de 5 años aproximadamente en una vasija o tubería
115. dotadas de un revestimiento de 12,5 mm. de espesor que contenga una elevada proporción de cromo-níquel. Si la concentración del ácido que se emplea en el proceso es suficientemente elevada, como indica la figura adjunta, puede obtenerse una corrosión tolerablemente baja, a
120. temperaturas de hasta 163º C. aproximadamente. Cuando el ácido se emplea como catalizador para la polimerización de olefinas normalmente gaseosas, este método para controlar la corrosión requiere el sacrificio de un grado considerable de flexibilidad o adaptabilidad del proceso, ya
125. que las elevadas concentraciones de ácido que se precisan para controlar la corrosión van acompañadas por una tendencia a la producción de un producto polimérico más denso del que podría obtenerse con ácido a concentración inferior.
- Además del efecto de la concentración del ácido
130. sobre la proporción de corrosión antes indicada, se ha



- comprobado que la adición de pequeñas cantidades de cobre, arsénico, antimonio, bismuto, plata, hierro o mezclas de estos metales al ácido, da lugar a una acusada disminución en la proporción de corrosión de los aceros austeníticos
135. de elevado contenido de cromo-níquel que contengan molibdeno. Cuando se disuelven uno o más de estos metales en ácido fosfórico a concentraciones superiores al 100%, los efectos combinados de la elevada concentración del ácido y de la presencia del metal, sobre la proporción de corrosión,
140. amplía el intervalo o límites de concentración del ácido susceptible de emplearse a cualquier temperatura dada, manteniendo a la vez la proporción de corrosión muy por debajo de 0,25 mm. por mil horas. El empleo de estos inhibidores metálicos con ácido fosfórico muy concentrado ,por
145. ejemplo ácido al 110% , hace posible realizar la polimerización catalítica de olefinas a temperaturas de hasta 190° C. aproximadamente, sin rebasar la penetración corrosiva de 0,25 mm. por mil horas. Este efecto combinado aumenta la flexibilidad de procesos tales como la polimerización
150. de olefinas normalmente gaseosas y aumenta en alto grado la duración del aparato.

- Se ha comprobado además que si los aceros austeníticos de elevada proporción de cromo-níquel contienen bien una proporción muy baja de carbono, inferior a 0,03% ,
155. o bien columbio en una cantidad igual aproximadamente a 10 veces la proporción de carbono, pero no superior al 1%, o contienen titanio en una cantidad igual a unas 4 veces la proporción de carbono, pero no superior al 1%, entonces no solamente la corrosión corriente ocasionada por el
160. ataque del ácido queda reducida por la adición de los



- metales inhibidores, sino que además no se presenta la corrosión intergranular. Esto constituye un aspecto interesante y significativo del empleo del cobre, en especial, para anular la corrosión de las aleaciones austeníticas de elevado contenido de cromo-níquel, por el ácido fosfórico, ya que es sabido que la inmersión de aceros inoxidable en una solución hirviente de ácido sulfúrico y sulfato de cobre (solución de Strauss) acelera en alto grado la proporción de corrosión intergranular. Se cree que la corrosión
165. intergranular, resultante de la desintegración (cracking) intercrystalina del material, se produce por soluciones que tienden a formar una película protectora sobre las superficies de los cristales del material, a la vez que atacan las "separaciones" de los granos del material. La
170. corrosión intergranular resulta especialmente significativa y seria, cuando el material considerado se emplea en la construcción de vasijas en las que las reacciones se realizan a una presión elevada.
- Se realizó una serie de ensayos en los que se
180. determinó la proporción de corrosión corriente y la presencia de corrosión intergranular en aceros normales AISI tipos 316 y 317 con una proporción de 0,07% de carbono, aproximadamente. La mitad de las muestras se trataron térmicamente durante 24 horas a 593,32 C. para convertirlos
185. en altamente susceptibles a la corrosión intergranular, y la otra mitad se sometió a un tratamiento, de liberación de tensiones, a 704,42 C. durante 7 horas. Todas las muestras se expusieron a la acción de ácido fosfórico al 104%, durante 840 horas a la temperatura de 1492 C.
190. En los ácidos empleados en los ensayos se disolvieron



distintas proporciones de cobre. Los resultados de estos ensayos, se resumen en la tabla 1 siguiente. Véanse también los diagramas de la fig. 1, donde las ordenadas "p" representan la penetración en pulgadas, por 1000 horas, y las abscisas "A", el porcentaje de ácido fosfórico (H_3PO_4).

T A B L A I.

200. RESISTENCIA A LA CORROSION DE ACEROS CORRIENTES TIPOS 316 y 317 EXPUESTOS AL ACIDO FOSFORICO AL 104%, A 149° C. DURANTE 840 HORAS.

	Material	Tratamiento térmico	Gramos de cobre disueltos por litro.	Corrosión intergranular.	Grado de corrosión en pulgadas de penetración por 1000 horas.
205.	Tipo 317	621°C durante 24 horas	0,0	Nula	0,016
215.	" "	621°C durante 24 horas	0,1	"	0,010
	" "	704°C durante 7 horas	0,1	"	0,009
220.	" "	621°C durante 24 horas	0,3	"	0,007
	" "	704° C durante 7 horas	0,3	"	0,007
225.	" "	621°C durante 24 horas	0,9	"	0,002
	" "	704°C durante 7 horas	0,9	"	0,0015
230.	Tipo 316	621°C durante 24 horas	2,6	"	0,003
	" "	704° C durante 7 horas	0,1	Si	0,006
235.	" "	621°C durante 24 horas	0,1	Ligera	0,006
	" "	704°C durante 7 horas	0,3	Si	0,005
	" "	621°C durante 24 horas	0,3	Si	0,005
	" "	704° C durante 7 horas	0,9	Si	0,006
240.	" "	621°C durante 24 horas	0,9	Nula	0,005
	" "	704° C durante 24 horas	2,6	Si	0,004.



- Los datos recogidos en la Tabla anterior muestran que la reducción de la corrosión, por la adición de un gramo de cobre por litro de ácido, fué muy acusada para el acero corriente nº 317; la proporción fué de 0,05 mm. por mil horas.
245. La proporción menor observada para el acero corriente tipo 316 fué de 0,125 mm. por mil horas; en este caso la adición de cobre no fué tan eficaz como en el caso del tipo 317. Los aceros tipo 317 demostraron ser completamente inmunes a la corrosión intergranular, lo
250. cual no ocurrió con las muestras tipo 316. No se créese que el molibdeno adicional en el tipo 317 fuera el causante de su inmunidad para la corrosión intergranular, dado que corrientemente el molibdeno ejerce muy poco efecto en este sentido. Antes se cree que la mayor exposición del acero
255. tipo 317 habría dado lugar a la corrosión intergranular incipiente. La adición de cobre reduce acusadamente la proporción corriente de corrosión de los aceros normales tipos 316 y 317, pero si se trata de usarlos en aparatos sometidos a presión, la corrosión intergranular puede
260. constituir un peligro.

- En una segunda serie de ensayos se sometieron a un tratamiento térmico, a 621º C. durante 24 horas, para desarrollar la susceptibilidad a la corrosión intergranular, 14 muestras de acero tipos 316 y 317 que contenían bien
265. una proporción de carbono reducida e inferior a 0,03% o bien hasta el 1% de columbio, siendo este contenido igual aproximadamente a 10 veces la proporción de carbono; dichas muestras se expusieron luego a la acción de ácido fosfórico al 104% con un contenido aproximado de 1 gramo
270. por litro de cobre disuelto; la exposición se realizó



durante 840 horas a 149^o C. Los resultados de esta serie de ensayos, figuran en la Tabla II siguiente:

T A B L A II .

275. EFECTOS DEL COBRE SOBRE LA RESISTENCIA A LA CORROSION DE LOS ACEROS ESTABILIZADOS TIPOS 316 y 317 CON POCO CARBONO (0,03% MAXIMO) Y REDUCIDA PROPORCION DE COLUMBIO (1% MAXIMO) EXPUESTOS DURANTE 840 HORAS Y A 149^o C., AL ACIDO FOSFORICO AL 104 %.

280. En todos los ensayos ,el ácido contenía 0,9 gramos de cobre disuelto por litro. Todas las muestras se calentaron a 621^o C.durante 24 horas, para obtener la máxima sensibilidad a la corrosión intergranular.

285.	Material	Corrosión intergranular	Grado de corrosión en pulgadas de penetración por 1000 horas.
	Tipo 316 poco C	Nula	0,002
	" "	"	0,002
	" "	"	0,001
290.	Tipo 317 poco C	"	0,001
	" "	"	0,002
	" "	"	0,003
	" "	"	0,001
295.	Tipo 316 Cb	"	0,0015
	" "	"	0,002
	" "	Sl (*)	0,004
	" "	Nula	0,001
	" "	"	0,003
300.	Tipo 317 Cb	"	0,003
	Tipo 317,0,04 C	Sl	0,0015

(*) El examen microscópico reveló que esta aleación no contenía columbio suficiente para la estabilización.

305. Los resultados reunidos en la Tabla anterior demuestran que todas las aleaciones que contenían 0,03% de carbono o menos, y también las que contenían columbio suficiente para la estabilización, resultaron resistentes a la corrosión intergranular. Los grados de corrosión corriente, fueron también satisfactorios, quedando completamente comprendidos por debajo del máximo práctico arbitrario de 0,25 mm.

310.



por mil horas.

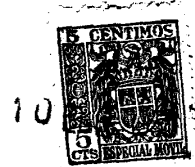
Se realizó una tercera serie de ensayos para determinar el efecto del cobre en la corrosión por la acción del ácido fosfórico al 104% y a 177° C. Se sometieron simultáneamente muestras del tipo 317, corrientes y con poco carbono al ataque del ácido después del tratamiento térmico para fomentar la susceptibilidad a la corrosión intergranular. Los resultados figuran en la Tabla III siguiente:

T A B L A III.

Material	Gramos de cobre disuelto por litro	Grado de corrosión en pulgadas de penetración por 1000 horas.
320. EFECTO DEL COBRE EN LA RESISTENCIA A LA CORROSION, DE ACEROS TIPO 317 CORRIENTES Y DE BAJA PROPORCION DE CARBONO SOMETIDO DURANTE 20 HORAS Y A 177° C. A LA ACCION DE ACIDO FOSFORICO AL 104%.		
325. Tipo 317	0,0	0,18
330. Tipo 317, poco C	0,0	0,22
Tipo 317	0,1	0,047
Tipo 317, poco C	0,1	0,053
Tipo 317	0,3	0,031
Tipo 317, poco C	0,3	0,038
335. Tipo 317	0,9	0,009
Tipo 317, poco C	0,9	0,012

De los datos anteriores se desprende que la adición de cobre redujo el grado de corrosión desde 5 mm. a 0,305 mm. por mil horas, al encontrarse presente alrededor de 1 gramo de cobre por litro de ácido. Los grados de corrosión de las aleaciones de baja proporción de carbono, son ligeramente más elevados que los de la aleación corriente, pero la diferencia no es muy acusada.

Se realizó una cuarta serie en ensayos, en los que se disolvieron cantidades variables de cobre, arsénico, antimonio, bismuto, plata y hierro en ácido fosfórico



concentrado y se sometieron a contacto prolongado con el ácido, a 149° C. muestras de acero de los tipos 316 y 304. La tabla IV siguiente resume los resultados obtenidos.

T A B L A IV.

Metal	Metal o sal añadidos	Gramos de metal o sal añadidos por 948,9 gramos de H_3PO_4 al 103%.	Grados de corrosión Pulgadas de penetración/1000 horas.	
			Acero tipo 316.	Acero tipo 304.
350.				
355.				
	Ninguno	-	0,07	0,27
	Cobre	$Cu (PO_4)_2 \cdot 3H_2O$	1,14	0,001
	Antimonio	Sb_2O_3	10,1	0,0016
	Plata	Ag_2CO_3	9,6	0,001
360.	Arsénico	As_2O_5	8,0	0,001
	Hierro (férico)	$FePO_4 \cdot 2H_2O$	10,1	0,004
	Hierro (ferroso)	FeO	6,1	0,004
365.	Bismuto	Bi_2O_3	20,4	0,009

De los datos obtenidos en este ensayo y en otros análogos, se deduce que la presencia de cobre, arsénico, antimonio, bismuto, plata o hierro, disueltos, en cantidades superiores a 0,0005 átomos-gramo, aproximadamente, por litro de ácido, tienen un efecto acusado en la reducción del ataque corrosivo corriente de las aleaciones austeníticas de gran proporción de cromo-níquel por el ácido fosfórico. Esta reducción en la corrosión ordinaria va acompañada por una ausencia de toda propensión o tendencia hacia la corrosión intergranular, en la que o bien el contenido de carbono de las aleaciones es inferior



a 0,03%, o las cantidades estabilizadoras de columbio o de titanio incluidas en la aleación son del 1% aproximadamente.

380. La cantidad de cobre, arsénico, antimonio, bismuto, plata o hierro que se añade al ácido para anular la corrosión de este modo, es con preferencia del orden de 0,0005 átomos-gramo por litro a 0,2 átomos-gramo por litro, siendo la proporción corriente de 0,01 a 0,1 átomo-gramo por litro. Pueden añadirse cantidades superiores de estos metales,
385. pero se produce un efecto relativamente pequeño sobre el grado de corrosión, por la adición de los metales en cantidades superiores a 0,2 átomos-gramo por litro, aproximadamente. Además, existe una indicación de que la adición de cantidades superiores de estos metales puede afectar de modo
390. indeseable la calidad del producto polimérico obtenido cuando el ácido que se emplea para catalizar la polimerización de olefinas normalmente gaseosas contiene los metales disueltos en estas proporciones mayores.

395. Los metales se añaden al ácido, corrientemente, en forma de fosfatos, ya que la adición de este compuesto no implica la introducción de iones negativos, distintos del ión fosfato, en el catalizador ácido. Dado que la cantidad de compuesto metálico añadida es muy pequeña, pueden adicionarse otros compuestos distintos del fosfato al ácido
400. sin producir ningún cambio acusado en la actividad catalítica de la solución ácido-metal.

405. El empleo de 0,0005 a 0,2 átomos-gramo por litro de cobre, arsénico, antimonio, bismuto, plata o hierro, disueltos, en el ácido fosfórico a concentraciones de 103,2%, 104,9%, 105,4%, 106,4% y 110,3%, calculado al estado de ácido orto-fosfórico, se comprueba que anula la corrosión de los



410. aceros tipo 316, tipo 317 y tipo 304 durante la polimerización del propileno y de mezclas de propileno-buteno a temperaturas del orden 93° a 190,5° C. y a presiones manométricas superiores a 14 kg./cm². El empleo de metal inhibidor en el catalizador ácido, en estas cantidades, no ha podido comprobarse que ejerza ningun efecto acusado en los grados de conversión de las mono-olefinas ni en la calidad del polímero obtenido.
415. El ejemplo siguiente demuestra la efectividad del cobre para anular la corrosión del acero tipo 317 durante la polimerización del propileno. Un gas constituido esencialmente por propileno y propano, y que contenía en volumen 44,2% de propileno, se puso en íntimo contacto con ácido fosfórico en una operación continua de 33 horas de duración. El gas se introducía en el ácido en la fase líquida, y el ácido y el hidrocarburo se agitaron energicamente juntos. Se extraía continuamente y se dejaba reposar una mezcla de ácido y de hidrocarburo. Este se separaba como producto, y el ácido volvía a introducirse en la vasija de reacción. El ácido tenía una concentración inicial de 103,2% y un contenido de 2,1 gramos de cobre disuelto por litro de ácido. La reacción se realiza a 149° C. y a una presión manométrica de 25,2 kg/cm². Los materiales tratados se introducían a razón de 1,7 volúmenes de propileno líquido por cada volumen de ácido, por hora, y la conversión era del 35,2%. El producto consistía especialmente en polímeros C₉-C₁₅ y tenía un punto o temperatura final de destilación de 266° C. con 99% de "sobrecarga". El grado de corrosión del metal tipo 317 durante la operación, fué de 0,046 mm. por mil horas.
420. El cobre, el arsénico, el antimonio, el bismuto,



la plata y el hierro son análogamente eficaces para reducir la corrosión de los aceros austeníticos de elevado contenido de cromo-niquel, durante la polimerización de butenos y de masas de propileno-buteno por contacto con ácido fosfórico al 100% y a concentraciones más elevadas.

435. El empleo de cobre, arsénico, antimonio, bismuto, plata, hierro o mezclas de estos metales, en disolución, para anular la corrosión de los aceros austeníticos de elevada proporción de cromo-niquel por el ácido fosfórico concentrado, tiene una aplicación interesante en la polimerización de olefinas catalizadas por una película catalizadora de ácido fosfórico.

440. La película catalizadora de ácido fosfórico se desarrolló en un intento de vencer las dificultades del procedimiento, especialmente la elevada corrosión, que se presentaba en el empleo de ácido fosfórico en masa líquida, como catalizador de polimerización.

445. En resumen, el catalizador consiste en una película delgada de ácido fosfórico concentrado, dispuesta en la superficie de un material sólido inerte y no poroso, tal como el cuarzo. Se prepara mojando completamente una capa de cuarzo finamente dividido, con ácido fosfórico acuoso, a una concentración de 75-80% de H_3PO_4 , aproximadamente, retirando el exceso de ácido del cuarzo y secando la película residual de ácido hasta obtener una concentración del orden de 95-115% de H_3PO_4 , que equivale a un contenido de 68-83% de P_2O_5 , aproximadamente. La masa catalizadora se mantiene en una vasija de reacción construida con un acero austenítico de elevada proporción de cromo-niquel, o con él revestida.

450. El catalizador de película de ácido fosfórico,



- se ha empleado comercialmente durante más de diez años. En la práctica comercial corriente de la polimerización con película de ácido fosfórico, se hace pasar un gas hidrocarburado que contenga de 30 a 50% de olefinas C_3 y C_4 , obtenido durante el cracking o corrección de destilados de petróleo, a través de la capa catalizadora, a una temperatura del orden de 149-218,5 $^{\circ}$ C. y con una velocidad espacial de 0,04 a 0,06 volúmenes de olefina líquida por volumen de catalizador, por hora. La conversión de la olefina llega corrientemente a proporciones tan elevadas como el 90%.
465. Antes de su paso a través de la capa catalizadora, el material a tratar se lava con sosa cáustica y con agua para eliminar los mercaptanos y las aminas que actúan como ponzoñas para el catalizador. Corrientemente, el material a tratar pasa sucesivamente a través de un pequeño lecho catalizador y luego a través de una gran capa de catalización que contiene la mayor parte del catalizador de polimerización.
470. El pequeño lecho catalizador se dispone en el recorrido de tratamiento, con objeto de que las ponzoñas residuales para el catalizador que puedan encontrarse presentes en el material a tratar, puedan eliminarse por reacción con el pequeño lecho de catalizador, antes del paso del material al interior de la gran capa de catalización. De este modo, la regeneración de la gran masa catalizadora no debe realizarse con tanta frecuencia como ocurriría en otro caso. La regeneración de la gran masa catalizadora se hace precisa, corrientemente, solo una vez, durante un periodo de trabajo de tres a seis meses. La regeneración del pequeño lecho catalizador debe realizarse al final de ocho a diez días de aprovechamiento.
475. La regeneración de la película catalizadora de ácido se lleva a cabo lavando la primitiva película de
- 480.
- 485.
- 490.



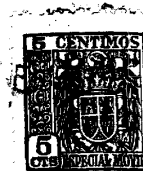
- ácido para arrastrarla junto con las pequeñas acumulaciones de cock y brea formadas en el cuarzo y sustituyéndola con una nueva película de ácido. La revivificación del material catalítico primitivo que caracteriza la regeneración de un catalizador de cracking, por ejemplo, no se lleva a cabo en la regeneración del catalizador de película de ácido. La regeneración del pequeño lecho catalizador puede llevarse a cabo en ocho horas aproximadamente; la regeneración de la gran capa catalizadora, requiere alrededor de 24 horas. La tabla V siguiente constituye la indicación de un cuadro de tiempos de regeneración, que se ha seguido en un procedimiento de polimerización por película de ácido fosfórico en el que la capa catalizadora tenía un volumen de 31,47 m³.

T A B L A V.

	1 - Ventilación de la vasija de reacción y eliminación de la presión	1,0	hora
510.	2 - Llenado de la vasija con H ₂ O fría y escurrido	1,5	"
	3 - Relleno de la vasija con H ₂ O fría y escurrido	1,5	"
515.	4 - Llenado de la vasija con H ₂ O caliente (138 - 149° C) circulación ² y escurrido	3,0	"
	5- Introducción de vapor, para elevar la temperatura a unos 160° C.	4,0	"
	6 - Eliminación de la presión del vapor	0,5	"
520.	7 - Insuflado de la vasija con aire hasta secarla	4,0	"
	8 - Llenado de la vasija con ácido, reposo durante 1 hora y extracción	2,0	"
	9 - Salida del ácido de la vasija	6,0	"
	10 - Retorno de la vasija al servicio	<u>1,0</u>	"
525.	Tiempo total	24,5	horas.

Dado que la regeneración de lecho pequeño debe realizarse con tanta frecuencia, se disponen dos de dichos lechos en paralelo, para poder mantener uno en funcionamiento, mientras el otro se somete a la regeneración.

530. Las modificaciones recientes en el procedimiento



- de polimerización con película de ácido, recomiendan el empleo de temperaturas más elevadas, hasta unos 260° C., de presiones manométricas más altas, hasta unos 210 kg./cm² y de velocidades espaciales superiores, de hasta unos 20 volúmenes de olefina líquida con volumen de catalizador, por hora. En estas condiciones, los tamaños de los lechos catalizadores y de las vasijas de reacción necesarias para la obtención de un volumen dado de polímero, son mucho menores. Consiguientemente, los lechos pequeños de catalización pueden precisar la regeneración después de 1 a 2 días de servicio y las grandes capas catalizadoras, después de 5 a 20 días de trabajo. Así pues, el tiempo precisado por la regeneración, resulta relativamente grande con respecto al tiempo de funcionamiento.
535. Un estudio de las causas de la disminución de la actividad del catalizador de película de ácido, que hace necesaria la regeneración, indica que aquella no se debe por completo al emponzoñamiento progresivo y al agotamiento de la superficie catalizadora, como se había supuesto, sino que durante el periodo de funcionamiento, se verifica una pérdida acusada de ácido del catalizador. Este, al principio de un periodo de funcionamiento, puede contener, por ejemplo, alrededor de 129,6 kilogramos, de ácido fosfórico, calculado al estado de H₃PO₄ al 75%, por m³ de catalizador, mientras que al final del periodo de trabajo, el contenido de ácido de este catalizador puede descender hasta alrededor de 40,5 kgs de ácido sobre la misma base, cuando se emplea cuarzo que atravesase la malla 28-35 y puede descender de 16,2 Kgs. si se emplea cuarzo que atravesase la malla 10-20.
- 540.
- 545.
- 550.
- 555.
560. Los experimentos demuestran que ni el emponzoñamien-



to que se observa del catalizador, ni la pequeña acumulación de cock y brea en él existente, el final del periodo de trabajo, harían la regeneración necesaria, si no fueran acompañados por la pérdida de ácido, y que la frecuencia de regeneración puede reducirse en alto grado añadiendo ácido a la masa catalizadora, durante el periodo de funcionamiento.

565.

El contenido de ácido puede conservarse a un nivel elevado, durante el periodo de funcionamiento, añadiendo ácido a la parte superior de la masa catalizadora, de modo continuo o intermitente, durante el periodo de funcionamiento,

570.

o interrumpiendo la introducción de material a tratar, durante el periodo de trabajo inundando la vasija de reacción con ácido y retirando el exceso, y empezando luego de nuevo la introducción de material. El último método requiere solamente alrededor de una quinta parte del tiempo necesario para regenerar el catalizador. Aunque estos métodos

575.

son eficaces para mantener la elevada actividad del catalizador, la frecuente sustitución de la película de ácido en contacto con las paredes de la vasija de reacción de acero

580.

eustenítico de elevada proporción de cromo-níquel a que da lugar el empleo de aquellos, aumenta seriamente el grado de corrosión de la vasija. Este efecto puede reducirse apreciablemente añadiendo a la masa catalizadora ácido fosfórico que contenga en disolución cobre, arsénico, antimonio, bismuto,

585.

plata o hierro.

La figura 2 de los dibujos adjuntos es un esquema representativo de una vasija de reacción para la polimerización con película de ácido. La vasija de reacción 1 está llena de partículas de cuarzo o de partículas sólidas inertes y no porosas, de otro material, tal como sílice

590.



- fundida, arena de sílice pura o grafito no poroso. En el fondo de la vasija 1, el sólido está dispuesto en varias capas de partículas sólidas de tamaño graduado; la capa inferior está constituida por pedazos de 5 a 10 cms. de diámetro y las partículas de cada capa superpuesta son de diámetro inferior. La masa catalizadora principal atraviesa la malla 10-20 o es de tamaño inferior, y llena la mayor parte de la vasija, prolongándose desde el nivel 2 al nivel 3, parte superior de la capa catalizadora en la figura. Este método de llenar la vasija impide que las partículas finas que constituyen el cuerpo catalizador principal sean arrastradas fuera de la vasija con el producto polímero. Durante el periodo de funcionamiento, el material a tratar se introduce por la entrada 4 y el producto se extrae por la salida 5. El ácido que contiene en disolución cobre, arsénico, antimonio, bismuto, plata o hierro en las cantidades antes indicadas, se introduce en la vasija de reacción 1, por medio de una tubería de entrada 6 y se distribuye sobre la parte superior de la capa de catalización mediante la regadera de pulverización 7. Sobre la superficie de la capa catalizadora se deposita una pulverización fina de gotitas de ácido que escurren a través de la capa al proseguir la corriente de introducción del material a tratar. La regadera de pulverización 7 puede sustituirse por un serpentín constituido por tubo dotado de pequeños orificios, como medio de distribución del ácido sobre la superficie de la capa catalizadora, o pueden disponerse otros medios para conseguir una distribución razonablemente uniforme. El ácido que escurre a través de la capa catalizadora puede extraerse de la vasija de
- 595.
- 600.
- 605.
- 610.
- 615.
- 620.



reacción por la tubería 8 dotada de una llave de paso. La introducción de ácido en la vasija puede ser continua o intermitente, como se desée.

625. En un método distinto para mantener la actividad del catalizador añadiendo ácido que contenga por lo menos uno de los inhibidores metálicos de corrección a la capa de catalización, la entrada de alimentación 4 se cierra y el ácido se introduce por la tubería 8 hasta que el nivel del líquido ácido en la capa catalizadora se aproxima a la superficie superior de la misma. A continuación se extrae el ácido de la capa por la tubería 8, y vuelve a empezarse la introducción del material a tratar.
- 630.

635. El ácido inhibido o preparado puede añadirse en cantidad solo suficiente para mantener la actividad catalizadora, o sea, para mantener el contenido de ácido de la capa catalizadora superior a unas 2 libras de ácido orto-fosfórico por pie cúbico de catalizador ($32,4 \text{ kgs./m}^3$) o puede añadirse en cantidades excesivas, tales que exista un drenado continuo de ácido a través de la capa catalizadora.
640. Cuando se desea solamente mantener la actividad catalizadora, la cantidad de ácido añadido está relacionada con el grado o proporción de producción de polímero. Cuando, como en la práctica corriente, se carga un material a tratar que tenga un contenido de olefinas de 25 a 35% ponderalmente

645. calculado, se introducen de 171 grs. a 227 grs. aproximadamente de ácido orto-fosfórico preparado por cada 454 litros de producto polímero líquido obtenido. La introducción de ácido preparado en esta proporción duplicará por lo menos la duración del periodo entre regeneraciones necesarias
650. y cuando se utilicen condiciones relativamente suaves, tales



que los depósitos de cock y de brea sean de proporciones reducidas, puede obtenerse un aumento mucho mayor en la duración del periodo.

- Frecuentemente, resulta ventajoso introducir
655. una cantidad de ácido preparado superior a la necesaria para mantener la actividad catalizadora en el interior de la vasija de reacción durante el periodo de trabajo. Cuando así se procede, parte de la brea se arrastra de las partículas sólidas por el drenaje o circulación del ácido
660. a través de la capa catalizadora. El ácido de drenaje o escurrido puede recuperarse de la tubería 8, purificarse, si es preciso, e introducirse de nuevo en la vasija. Cuando en ésta se introduce un exceso de ácido, el volumen no es corrientemente superior a 45,4 kgs. de H_3PO_4 al 75% de
665. concentración por cada 454 litros de producto polímero líquido, y con preferencia, es de alrededor de 2,27 a 6,81 kgs. por 454 litros. La cantidad se limita de este modo para que el ácido circule a través de la capa catalizadora en forma de película móvil por las superficies de las
670. partículas sólidas, sin llenar los intersticios que entre éstas se forman, para no reducir la superficie catalizadora ni aumentar la caída de presión a través de la vasija de reacción.
- de
675. La concentración del ácido introducido en la vasija/ reacción es, corrientemente, del orden de 75 a 115% calculado al estado de ácido orto-fosfórico. Puede ser igual, pero en ningún caso excederá a la concentración del ácido que constituye la película que reviste las partículas sólidas. Puede observarse, sin embargo, que el proceso podría aplicarse introduciendo ácido, a una concentración superior
- 680.



- a la de la película ácida , si el material a tratar se recargara de humedad para reducir la concentración del ácido, procedimiento evidentemente inoportuno. La concentración del ácido que constituye la película ácida es corrientemente del orden de 95 a 115% de H_3PO_4 y, por tanto, la concentración máxima del ácido introducido habrá de estar comprendida dentro de estos límites. Durante el periodo de trabajo, el ácido tiende a perder humedad y a convertirse en superconcentrado. Para impedir esto, en el procedimiento se incluye una etapa o fase en la que el material a tratar se hidrata en grado tal que la presión parcial del vapor de agua de dicho material sea prácticamente igual a la presión parcial del vapor de agua en el ácido fosfórico a la concentración de la película catalizadora en las condiciones de la reacción. En una modificación de este método de mantener la actividad catalizadora, el ácido inhibido o preparado que se añade a la capa de catalización tiene la misma concentración que el ácido que constituye la película catalizadora ácida.
- 685.
- 690.
- 695.
700. En otra modalidad de este invento, la concentración del ácido introducido en la vasija de reacción es sensiblemente inferior a la del ácido que constituye la película. Introduciendo el ácido de este modo, puede omitirse la etapa de hidratación del material a tratar, y la concentración del ácido añadido a la capa catalizadora puede ajustarse para que suministre el agua necesaria para hidratar el material introducido, impidiendo así la superconcentración de la película catalizadora ácida. La concentración del ácido a introducir en la capa catalizadora en cualquier caso dado, puede calcularse. En la aplicación corriente del
- 705.
- 710.



- procedimiento, puede llegarse a una aproximación satisfactoria de la proporción de humedad necesaria en el material a tratar para cualquier conjunto dado de condiciones de aplicación, partiendo de la regla de que el logaritmo de la presión del vapor varía en razón inversa del recíproco de la temperatura absoluta. Así, puede calcularse la proporción necesaria de humedad cuando se conoce la presión del vapor de agua de dos o más concentraciones de ácido a dos temperaturas. Los datos de la Tabla VI siguiente pueden usarse para el cálculo.

720.

T A B L A VI.

<u>Acido.</u>	<u>° C.</u>	<u>mm.Hg.</u>	<u>°C.</u>	<u>mm.Hg.</u>
100,1% H_3PO_4	149	23	260	800
102,8% "	149	7,0	260	360
725. 109,9% "	149	0,15	260	21 .

- Una vez calculado el contenido necesario de humedad del material a tratar y fijadas la proporción de introducción de material y de ácido se determina el contenido real de humedad del material introducido y el ácido se diluye a un grado tal que contenga agua suficiente para que el contenido de humedad del material a tratar alcance el valor calculado. El exceso de agua se evapora rápidamente al introducirse el ácido en la capa catalizadora, elevando la humedad del material introducido y dejando el ácido sin evaporar a la concentración de la película catalizadora de ácido.

735.

- La conservación de un elevado contenido de ácido en la capa catalizadora, por adición de ácido preparado, durante el periodo de funcionamiento es eficaz para prolongar el periodo entre regeneraciones necesarias, independientemente

740.



de la olefina u olefinas especiales sometidas a polimerización. Se ha comprobado su eficacia con etileno, propileno, butilenos y con gas producido durante el cracking o destilación pirogenada de aceites hidrocarbурados. El gas producido en el cracking, contiene ordinariamente, en grado predominante, olefinas C_3 y C_4 y proporciones menores de etileno y olefinas C_5 .

La conservación de un elevado contenido de ácido en la capa catalizadora por adición de ácido inhibido o preparado, durante el periodo de funcionamiento, es eficaz en una gran variedad de temperaturas desde $10^{\circ} C$. cuando se polimeriza isobutileno, hasta $260^{\circ} C$. cuando se polimeriza propileno a elevadas proporciones espaciales.

Empleando los metales anuladores de la corrosión antes descritos, en el ácido añadido a la capa catalizadora, la actividad catalítica puede conservarse a un nivel elevado sin incurrir en los graves aumentos de la corrosión que se presentarían si el ácido se añadiera sin los metales inhibidores.

760.

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 patente presentada en los Estados Unidos de América, bajo el nº 71.164 con fecha 15 de enero de 1949, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo

770.



16% y 30% de cromo, 7% y 20% de níquel, por lo menos 0,5% de molibdeno, no más de 0,1% de carbono y una pequeña proporción de columbio aproximadamente igual a 10 veces la cantidad de carbono, sin promover la corrosión intergranular de dichos aceros, caracterizado por comprender el mantener en solución en dicho ácido una pequeña cantidad de cobre comprendida entre 0,05 y 2,5 átomos-gramo por litro de ácido.

805.

5ª.= Procedimiento para anular el ataque corrosivo del ácido fosfórico concentrado, destinado a aplicarse en combinación con una reacción química orgánica catalizada por ácido fosfórico a concentraciones superiores al 100% calculadas sobre la base de ácido ortofosfórico y realizada en una zona de reacción construida o revestida con un acero austenítico que contenga de 16% a 30% de cromo, de 7% a 20% de níquel y no más de 0,1% de carbono, caracterizado por comprender el mantener en solución en dicho ácido una pequeña cantidad de cobre, arsénico, antimonio, bismuto, plata o hierro, del orden de 0,0005 a 0,2 átomos-gramo de metal por litro de ácido.

810.

815

820.

6ª.= Procedimiento para anular el ataque corrosivo del ácido fosfórico concentrado, según lo especificado en la reivindicación 5ª, caracterizado porque la reacción química orgánica es la alcoholación de un hidrocarburo aromático por una olefina.

825.

7ª.= Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 5ª, caracterizado porque la reacción química orgánica es la polimerización de olefinas normalmente gaseosas, realizada de 93º C. a 190,5º C y catalizada por ácido fosfórico a una concentración del orden de 100% a 115%

830.

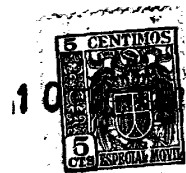


calculada sobre la base de ácido ortofosfórico.

835. 8^a.=Procedimiento para anular el ataque corrosivo del ácido fosfórico concentrado, en el que se ponen en contacto olefinas normalmente gaseosas con una capa de catalizador que comprende partículas sólidas inertes que tienen en su superficie una delgada película de ácido fosfórico y dispuestas en una vasija de reacción construida o revestida con un acero austenítico de elevada proporción de cromo-niquel, en condiciones de polimerización para dar
840. lugar a hidrocarburos normalmente líquidos durante los periodos de funcionamiento, y en el que la actividad del catalizador disminuye gradualmente y el ácido fosfórico que constituye la película catalizadora se retira periódicamente y se sustituye durante los periodos de regeneración y destinado dicho procedimiento a prolongar los
845. periodos de trabajo y a reducir la frecuencia de regeneración sin aumentar apreciablemente el grado de corrosión del acero austenítico y caracterizado por comprender el introducir en la zona de polimerización, durante el periodo
850. de funcionamiento, ácido fosfórico que contenga en solución una pequeña cantidad de cobre, arsénico, antimonio, bismuto plata o hierro disueltos.

- 9^a.= Procedimiento según lo especificado en la reivindicación 8^a, caracterizado porque la concentración
855. del ácido fosfórico introducido en la zona de polimerización es prácticamente igual a la concentración del ácido fosfórico que constituye la película catalizadora.

- 10^a.= Procedimiento según lo especificado en la reivindicación 8^a, caracterizado porque la concentración
860. del ácido fosfórico introducido en la zona de polimerización



es sensiblemente inferior a la concentración del ácido fosfórico que constituye la película catalizadora.

865. 11º.= Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 8ª, caracterizado porque el ácido fosfórico se introduce en la zona de polimerización en unas proporciones volumétricas inferiores a, aproximadamente 45,4 kgs. de H_3PO_4 al 75% por 454 litros de producto polimérico líquido obtenido.

870. 12º.= Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 8ª, caracterizado porque el ácido fosfórico se introduce en la zona de polimerización en proporciones comprendidas entre, aproximadamente, 171 gramos y 681 gramos de ácido ortofosfórico por 454 litros de producto polímero líquido obtenido.

875. 13º.= Procedimiento para anular el ataque corrosivo del ácido fosfórico concentrado, destinado a aplicarse a la polimerización de olefinas normalmente gaseosas para convertirlas en hidrocarburos normalmente líquidos, caracterizado por hacerse pasar olefinas de 2 a 5 átomos de carbono por molécula, sometidas a una presión superatmosférica y a una temperatura de 10º C. a 260º C., a través de una capa catalizadora constituida por partículas sólidas inertes y no porosas dotadas de una delgada película de ácido fosfórico concentrado dispuesta en sus superficies; la capa catalizadora
880. citada se dispone en una vasija de reacción construida o
885. revestida con un acero austenítico de elevada proporción de cromo-níquel; y el añadir cantidades apreciables de ácido fosfórico que contenga en solución de 0,0005 a 0,2 átomos-gramo por litro de cobre, arsénico, antimonio, bismuto,
890. plata o hierro a la capa catalizadora, mientras prosigue el



paso de olefinas a través de ésta.

- 142.- Procedimiento para anular el ataque corrosivo del ácido fosfórico concentrado, destinado a aplicarse a la polimerización de olefinas normalmente gaseosas, caracterizado por comprender el hacer pasar olefinas de dos a 5 átomos de carbono por molécula, sometidas a presión super-atmosférica y a una temperatura de 102 C. a 2602 C., a través de una capa catalizadora constituida por partículas sólidas inertes y no porosas, dotadas de una película delgada de ácido fosfórico concentrado dispuesta en sus superficies; dicha capa catalizadora se dispone en una vasija de reacción construida o revestida con un acero austenítico de elevada proporción de cromo-níquel; el interrumpir periódicamente el paso de olefinas a través de la capa catalizadora; el llenar los espacios huecos formados entre las partículas sólidas de la capa catalizadora, con ácido fosfórico que contenga una solución de 0,0005 a 0,2 átomos-gramo por litro de cobre, arsénico, antimonio, bismuto, plata o hierro; el retirar el ácido de dichos espacios huecos y el reanudar el paso de olefinas a través de la capa catalizadora.

152.- Procedimiento para anular el ataque corrosivo del ácido fosfórico concentrado; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, e ilustrado en los dibujos que se acompañan.

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

Madrid, 10 de enero de 1950.

CALIFORNIA RESEARCH CORPORATION

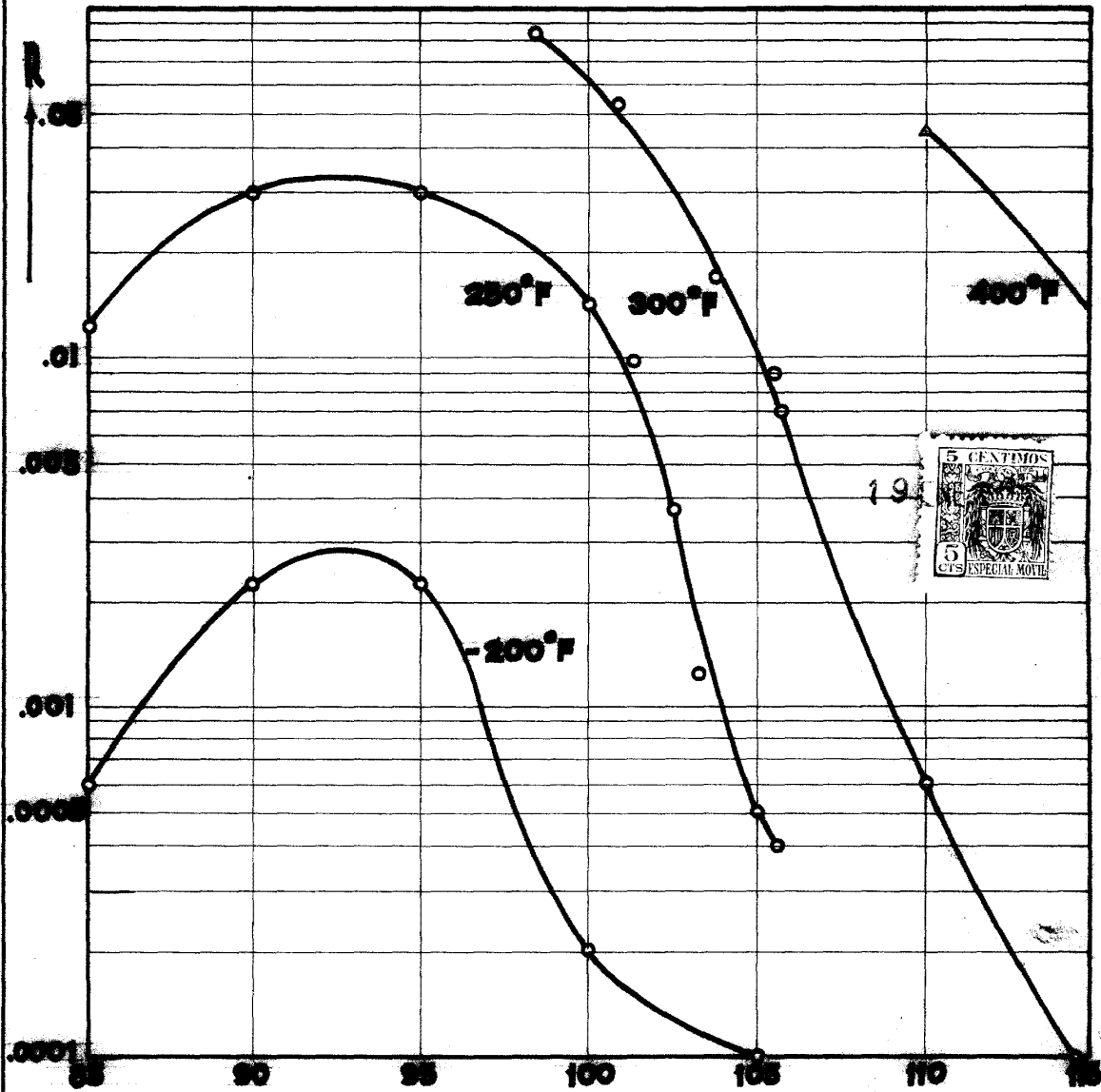
Por Poder de J. GOMEZ ACIBL



191154

FIG. 1

191154

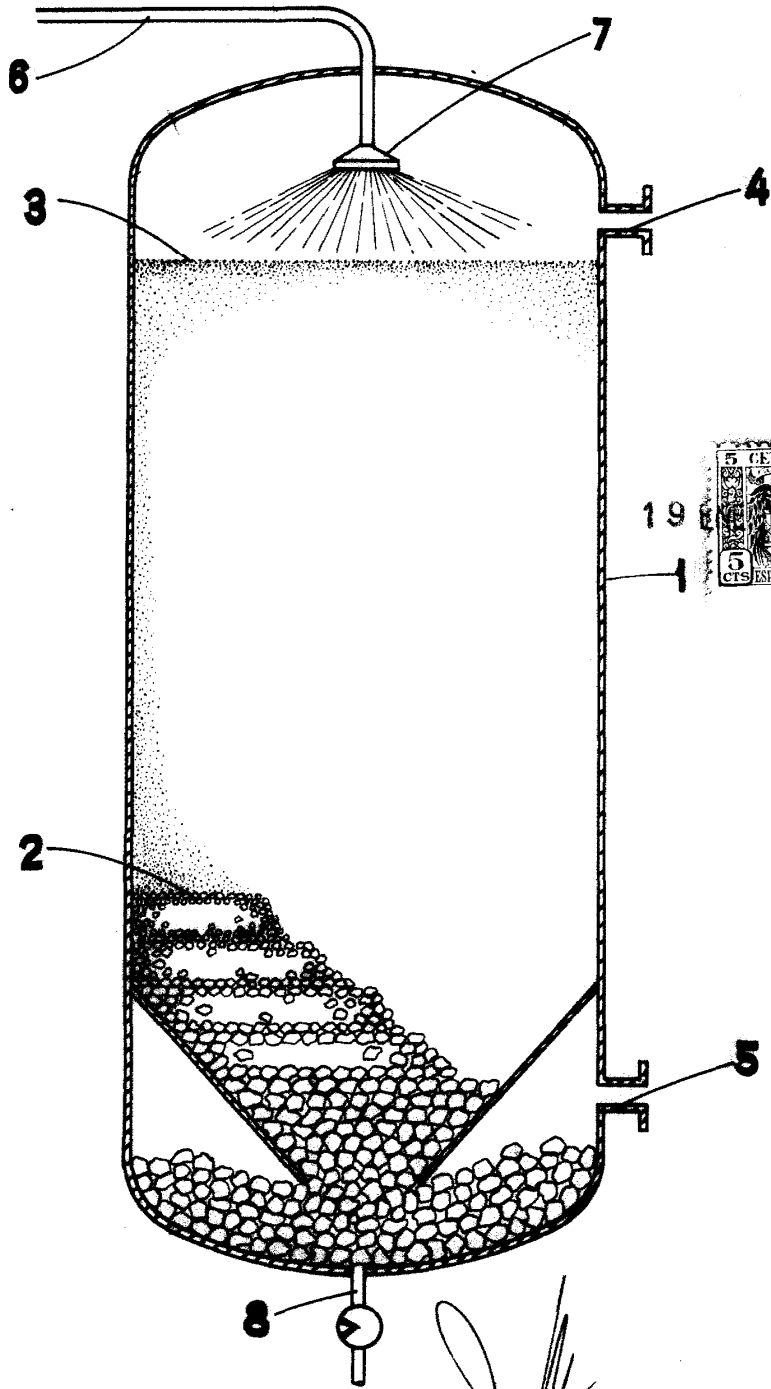


→ A

MADRID 10 DE enero DE 1950.
 CALIFORNIA RESEARCH CORPORATION
 P. P.
 Por Poder de J. GOMEZ ACEB

191154 FIG.2

191154



MADRID 10 DE enero DE 1950.
 CALIFORNIA RESEARCH CORPORATION.
 P. P.

Por Poder de J. GOMEZ AGUIRRE