

204347

204347



52

MEMORIA DESCRIPTIVA.

DE LA

PATENTE DE INTRODUCCION

que por 10 años, para España y sus Posesiones, se solicita a favor de las Firmas RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT y LURGI GASELLSCHAFT FUR WARMTECHNIK m.b.H., ambas de nacionalidad alemana, domiciliadas en OBERHAUSEN-HOLTEN y en FRANKFURT a.M.-HEDDERNHEIM, respectivamente, Alemania, por: "PERFECCIONAMIENTO INTRODUCIDO EN EL PROCEDIMIENTO PARA LA HIDROGENACION CATALITICA DEL OXIDO DE CARBONO".-

-o-o-o-o-o-

Los catalizadores de cobalto, níquel o de hierro, que se emplean para la hidrogenación catalítica del óxido de carbono, hay que tratar antes de su empleo con gases reductores y promotores, un especial con óxido de carbono y / o hidrógeno, respectivamente con mezclas de gases que contienen las mencionadas materias gaseosas, pues solamente de este modo se consigue una actividad suficiente del catalizador. El mencionado tratamiento previo, conocido



10

15

con el nombre "Reducción o formación del catalizador", se realiza en la parte exterior del horno de la síntesis, pues hasta hoy se puede realizar dicha operación solamente con capas de pequeño espesor y en temperaturas aproximadas a 300°. En vano se ha intentado realizar dicho tratamiento preliminar de los catalizadores para la hidrogenación del óxido de carbono en el mismo horno de la síntesis. Había dos causas técnicas esenciales que impedían tal procedimiento.

20

25

30

35

La hidrogenación del óxido de carbono, v.g. la síntesis propiamente dicha, se realiza bajo presiones normales y medianas en temperaturas que oscilan entre 180 a 220°, dejándose pasar por hora aproximadamente 80 - 120 partes de volumen del gas de la síntesis por cada parte de volumen del catalizador. Sabido es, que para la reducción y formación del catalizador se trabaja con temperaturas del gas que se aproximan a 300°. También se sabe, que en los hornos de la síntesis actuales se puede trabajar solamente con temperaturas hasta 250°, pues dichos hornos son provistos de dispositivos para el intercambio del calor, p.ej. capas refrigerantes, que aguantan solamente presiones de vapor de agua aproximadamente hasta 30 kg/cm². El agua de presión que se emplea para la reducción del catalizador y que fluye en los dispositivos para el intercambio del calor, tiene que tener una temperatura de 300°, hecho que corresponde a una presión del vapor que se aproxima a 85 kg/cm²; tales presiones no soportan los hornos de la síntesis conocidos y empleados actualmente en las industrias.

Hay aún otras dificultades que impiden hoy día una reducción que se efectúa inmediatamente en el horno de la



40

45

50

síntesis; la imposibilidad de realizar el procedimiento
anhelado resulta del espesor de la masa del catalizador
que hay que observar en el horno, para garantizar la uni-
formidad de su tratamiento preliminar. La reducción del ca-
talizador se efectúa actualmente en capas cuyo espesor osci-
la entre 20 - 40 cm, pues al emplearse catalizadores cuyo
espesor es mayor a los valores indicados no se consigue una
reducción uniforme y homogénea. Hay que tener también en
cuenta aún otra realidad desventajosa que consiste en el
hecho, de que el catalizador sufre durante el proceso de su
formación y reducción una gran contracción, que alcanza en
ciertos casos el máximo de aproximadamente 50 % de su vo-
lumen total.

55

60

65

A los catalizadores destinados a la hidrogenación
del óxido de carbono se da la forma prevista después de su
precipitación, estando la masa que forma el catalizador en
cuestión aún en estado bastante húmedo, siendo secada dicha
masa a continuación a una temperatura de aproximadamente
110°. La masa del catalizador, que se introduce después de
un secado previo a 110° según la práctica actual en un tubo
de una longitud de 4 - 5 metros, sufre una contracción a
causa del tratamiento con gases reductores en el horno, en
cuya consecuencia disminuye la altura primitiva de la colum-
na del catalizador hasta su mitad. En tales casos estarían
los hornos de la síntesis rellenos solamente hasta la mi-
tad con el catalizador, hecho que impide por completo en
las industrias tales reducciones directas en el horno.

Según las indicaciones de este invento, que es
objeto de la patente que nos ocupa y cuyo registro se so-
licita, se puede eliminar las mencionadas dificultades en la
hidrogenación catalítica del óxido de carbono, a decir la

70 reducción desigual del catalizador en capas superiores a 50
cm y la contracción de la masa del catalizador, si se so-
meten los catalizadores, una vez plasmado y secados a 110° ,
a un secado posterior durante 6 - 24 horas en una tempera-
75 tura de aproximadamente $150 - 350^{\circ}$, en especial entre $175 -$
 250° , realizándose dicha operación antes de la reducción y
formación del catalizador con una mezcla de gases que con-
tiene óxido de carbono y /o hidrógeno; a continuación se
reducen los catalizadores en el interior del horno de la
síntesis teniendo éstos un espesor que es mayor que 100 cm,
80 habiéndose obtenido los éxitos mejores al emplearse capas
cuyo espesor oscilaba entre 400 - 1000 cm; la reducción en
cuestión se efectúa como es sabido con óxido de carbono y
/o hidrógeno, respectivamente mezclas de gases que contie-
nen las materias gaseosas anteriormente mencionadas, siendo
85 el flujo de aproximadamente 100 - 200 cm/seg. (con relación
a 760 mm Hg y 0°). Al secarse la masa del catalizador en el
mencionado procedimiento adicional a una temperatura de
 $150 - 350^{\circ}$ antes de su reducción, se impide por completo
su contracción posterior durante la reducción y formación
90 en el interior del horno de la síntesis. Suponiendo el caso
que los gases de reducción tengan una velocidad lineal de
100 - 200 cm/seg., entonces se consigue una reducción com-
pletamente uniforme con columnas de catalizadores cuya lon-
gitud es de 5 - 10 metros, durando la reducción indicada
60 a 120 minutos. Hasta hoy se trabaja con un flujo de los
95 gases de reducción de aproximadamente 20 - 40 cm/seg., no
consiguiéndose por lo tanto una reducción, respectivamente
valores de reducción, uniformes en todas las porciones del
catalizador.



100

La reducción del catalizador, que es objeto del presente invento, puede ser realizada con gas de agua, hidrógeno, óxido de carbono u otras mezclas gaseosas que contienen óxido de carbono y hidrógeno en cualquier proporción.

105

Es muy aconsejable, que se elimine lo más posible de los gases de reducción el vapor de agua y el dióxido de carbono.

110

En las condiciones indicadas se puede verificar el tratamiento previo de reducción de catalizadores de hierro y cobalto en temperaturas que son bastantes inferiores a las que se empleó hasta hoy, habiéndose obtenido éxitos perfectos con temperaturas entre 150 - 250°. No hay ningún impedimento para que se trabaje con temperaturas de reducción superiores.

115

Temperaturas de reducción, que son inferiores a las indicadas, son muy aconsejables, si el catalizador muestra un valor reductor pequeño y si se quiere emplear tal catalizador para la obtención de hidrocarburos.

120

El empleo de elevadas velocidades para el flujo de gas durante la reducción del catalizador en el interior del horno de la síntesis no hace hoy ningunas dificultades técnicas, pues también para la síntesis se emplea un flujo de gas, que es mucho mayor y más rápido que el acostumbrado. Por lo tanto es la capacidad del ventilador de gas tal alta, que se puede alcanzar sin dificultad velocidades del flujo del gas de reducción que se aproximan a 200 cm/seg. (760 mm Hg, 0°).

125

Al realizarse la reducción y la formación del catalizador según las indicaciones que son objeto del presente invento, apto en especial para catalizadores de hierro, se consigue también en una hidrogenación del óxido de carbono, efectuada con una carga que es el décuplo hasta el veinte veces tanto de la carga normal, una evacuación satisfacto-

130



135

140

145

150

155

160

ria del calor de reacción naciente con los medios de refrigeración consistentes en líquidos cuyo punto de ebullición es unitario, si se conducen los gases de la síntesis sobre los catalizadores dispuestos en tubos con un diámetro de 20 a 60 mm con velocidades mayores que 50 cm/seg., obteniéndose un óptimo con 200 cm/seg. (calculado a 760 mm Hg, 0° y el diámetro de la luz del tubo) en cantidades mayores que 500 partes de volumen por hora, en especial más que 1000 partes de volumen, de gas fresco por cada parte de volumen del catalizador, eliminándose el calor de reacción naciente por medio del intercambio calorífico indirecto con líquidos que tienen todos un punto de ebullición igual. Al emplearse para el flujo del gas tales enormes velocidades se forman durante la fase de gas suficientes movimientos en remolinos, los cuales llevan y trasladan el calor de reacción con rapidez y perfección a los tabiques del tubo. De este lugar puede ser evacuado el calor de reacción muy fácil y en forma homogénea por medio del refrigerante, que hierve en todos los lugares uniformemente, en unión con el calor de evaporación admitido. La composición uniforme y homogénea del medio refrigerante garantiza la eliminación y evacuación del calor de reacción perfecta en todas las porciones de la columna del catalizador, pudiéndose despreciar las pequeñas diferencias hidrostáticas. Por los métodos y procedimientos anteriormente mencionados se evita con toda seguridad una sobrecalefacción y un recalentamiento del catalizador.

Como medios de refrigeración pueden emplearse varios líquidos, teniendo que caracterizarse dichos líquidos, según las indicaciones del presente procedimiento, por el hecho que hiervan en las temperaturas en las cuales se realiza la síntesis, observándose presiones que pueden ser de -



165

170

175

180

185

190

minadas técnicamente con facilidad. El medio de refrigeración por excelencia es sin duda alguna el agua. Pero hay un impedimento que no permite el empleo de dicho medio en todas las circunstancias, pues al trabajar en la síntesis con temperaturas que se aproximan a 270° se presentan presiones de vapor de agua que sobre-pasan los 50 kg/cm^2 ; por lo tanto hubiesen que emplearse para los dispositivos de refrigeración montados en el horno de la síntesis tabiques y paredes de un espesor muy grande, en cuya consecuencia pierde el procedimiento su valor práctico a causa de los elevados gastos que requiere su construcción. Si se emplea medios de refrigeración que hierven entre $250 - 280^{\circ}$ a presiones atmosférica o a presiones hasta $10 - 20 \text{ kg/cm}^2$, entonces se puede trabajar en el dispositivo de refrigeración colocado en el horno con paredes cuyo espesor es relativamente muy reducido. Como tales medios de refrigeración se menciona a simple título de ejemplo: Glicol, anilina, nitrobencena o hidrocarburos alifáticos y aromáticos, respectivamente, de un peso molecular y de un punto de ebullición apropiado. El punto de ebullición del medio de refrigeración tiene que estar adaptado a las circunstancias que exige la industria, pero hay que tener en cuenta, que sea calculado de tal manera, que se verifique con perfección la evaporación del medio de refrigeración, pues solamente de tal modo se origina la evacuación intensiva del calor de reacción.

Para la realización de la hidrogenación catalítica del óxido de carbono, según el procedimiento que es objeto del presente invento, se empleará con grandes ventajas una corriente de gas de síntesis que fluye en forma cerrada. En este procedimiento corresponde a cada parte del volumen

4 JUL



- 8 - 204347

195

del gas fresco 0,5 - 10 parte del volumen del gas de reflujo, habiéndose obtenido los mejores resultados con 1 - 4 partes del volumen del gas de reflujo. Las presiones de la síntesis estarán entre 10 - 100 kg/cm²; se aconseja el empleo de presiones del gas, que oscilan entre 15 - 30 kg/cm². El diámetro interior del tubo de la síntesis alcanzará 20 - 60 mm, pues en consecuencia de los movimientos de remolinos se consigue también en tales casos la evacuación rápida del calor de reacción, a causa de la gran rapidéz del flujo del gas.

200

205

Y por fin hay que mencionar otra ventaja del procedimiento en cuestión, que consiste en el hecho de que no se necesitan dispositivos complicados y costosos para la formación del catalizador, tales como se empleó hasta hoy, pues el procedimiento preliminar de reducción del catalizador se realiza directamente en el horno de la síntesis. Esta circunstancia elimina muchos obstáculos de transporte y facilita enormemente la introducción del catalizador en el horno, no haciendo falta, como anteriormente en los procedimientos tradicionales, una atmósfera libre de oxígeno, atmósfera de gas de protección que no contiene oxígeno, pues el catalizador no reducido no puede calentarse.

210

215

-REIVINDICACIONES-

Se reivindica como de la propia y nueva invención la propiedad y explotación exclusivas de:

220

1.- Perfeccionamiento introducido en el procedimiento para la hidrogenación catalítica del óxido de carbono, caracterizado por el empleo de catalizadores de cobalto, níquel o hierro los cuales, una vez plasmados y secados previamente en una temperatura de aproximadamente 110°, son sometidos,



225 antes de su reducción y formación con mezclas de gas que
contienen óxido de carbono y /o hidrógeno, a otro secado
durante 6 - 24 horas en una temperatura que oscila entre
150 - 350°, habiéndose obtenido los mejores resultados en
temperaturas entre 175 - 250°, para ser reducidos a conti-
nuación en el interior del horno de la síntesis con mezclas
de gas que contienen óxido de carbono y o/ hidrógeno, siendo
230 la velocidad del flujo del gas aproximadamente de 100 - 200
cm/seg. (con relación a 760 mm Hg y 0°) y empleándose ca-
pas cuyo espesor es superior a 100 cm, habiéndose obteni-
do los mejores resultados con catalizadores cuyo espesor os-
cila entre 400-1000 cm.

235 2.- Perfeccionamiento introducido en el procedimiento para
la hidrogenación catalítica del óxido de carbono según rei-
vindicación 1, caracterizado por el empleo de gases reduc-
tores que contienen óxido de carbono y o/ hidrógeno, habiéndose
eliminado previamente lo más posible de dichos gases
240 el vapor de agua y el dióxido de carbono que contenían.

245 3.- Perfeccionamiento introducido en el procedimiento para
la hidrogenación catalítica del óxido de carbono según rei-
vindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que se
conducen los gases de la síntesis sobre catalizadores, dis-
puestos en forma fija en tubos cuyo diámetro tiene 20 - 60
cm., con un flujo que es algo mayor que 50 cm/seg., empleán-
dose con preferencia un flujo de gas mayor a 200 cm/seg.
(Calculado sobre 760 mm Hg, 0° y el diámetro de la luz del
250 tubo de la síntesis) y dejándose pasar por hora más de
500 partes de volúmenes, por excelencia 1000 partes de vo-
lúmenes de gas fresco por cada parte del volumen del catali-
zador; el calor de reacción que se formó durante el proceso
es evacuado por un intercambio indirecto mediante líquidos



204347

- con un punto de ebullición unitario.
- 255 4.- Perfeccionamiento introducido en el procedimiento para la hidrogenación catalítica del óxido de carbono según reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que se trabaja en la síntesis con gases cuya presión oscila entre 10 - 100 kg/cm², habiéndose conseguido los mejores resultados con presiones entre 15 - 30 kg/cm².
- 260 5.- Perfeccionamiento introducido en el procedimiento para la hidrogenación catalítica del óxido de carbono según reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que durante la síntesis existe para la circulación del gas una proporción según la cual corresponde a 1 parte del volumen de gas fresco 0,5 - 10 partes del volumen del gas de reflujo, habiéndose alcanzado los mejores resultados con la proporción = 1 vol. gas fresco / 1 - 4 volúmenes gas de reflujo.
- 265 6.- Perfeccionamiento introducido en el procedimiento para la hidrogenación catalítica del óxido de carbono según reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que se emplean para el catalizador como medios refrigerantes el glicol, anilina, nitrobenzema o carburos de hidrógeno alifáticos y aromáticos, respectivamente, de un punto de ebullición adecuado, u otros líquidos que hierven en 10 - 20 kg/cm² aproximadamente a los 200 - 300°.
- 270 7.- Perfeccionamiento introducido en el procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado por consistir esencialmente en "PERFECCIONAMIENTO INTRODUCIDO EN EL PROCEDIMIENTO PARA LA HIDROGENACION CATALITICA DEL OXIDO DE CARBONO".-
- 275
- 280

Consta la presente memoria descriptiva de diez hojas numeradas y mecanografiadas en una sola cara.

Madrid, 11 de Julio 1952
Rodrigo [Signature]
P. P.