





terial a calentar se hace pasar a través de conductos que se mantienen en un horno o se rodean con un fluido caliente. Cuando se emplean tales sistemas de calefacción se encuentran muchas dificultades estando, por ejemplo, limitada la temperatura máxima que puede obtenerse por las características térmicas del material del que están hechos los conductos. Otra de las dificultades, es que se necesitan temperaturas más elevadas en las paredes del conducto que en la corriente de fluido, con objeto de que el calor se transmite a la corriente y, por lo tanto, los materiales sensibles al calor se afectarán al hallarse en contacto con las paredes del conducto. Otra dificultad aparece si se efectúa una reacción endotérmica en la que se consume calor en la zona de reacción, de tal modo que la precalefacción de los materiales reaccionantes debe ser necesariamente superior a la temperatura deseada en la zona de reacción, con objeto de que esta contenga suficiente calor para la reacción endotérmica. La última dificultad mencionada aparece también cuando se efectúan reacciones exotérmicas y se necesita apartar calor de la zona de reacción, con objeto de mantener las condiciones óptimas de reacción.

Los serpentines de transmisión de calor mantenidos en la capa catalizadora son muy poco satisfactorios para la transmisión de calor a y desde la zona de reacción, a causa de las dificultades de transmisión de calor a través de las paredes del conductor y la capa catalizadora, porque el conducto o serpentín de calefacción no puede repartirse homogéneamente a través de la capa catalizadora y porque el serpentín de calefacción

229568



5 ocupa un considerable espacio en la zona de reacción y provoca la interrupción del flujo normal del material a través de ella. En algunas reacciones, en especial cuando se emplean reactivos corrosivos, el material del que está construido el serpentín transmisor de calor puede suponer otra limitación. Uno de los objetos de este invento es salvar estas dificultades, proporcionando un medio directo de transferencia de calor en una capa catalizadora.

10 El método de efectuar una reacción catalizada, de acuerdo con el presente invento, comprende el paso de un fluido reaccionante a través de una capa continua de partículas de catalizador en una zona de reacción a la temperatura de reacción, realizando la conversión del citado producto reaccionante durante su contacto con las citadas partículas de catalizador, introduciendo un material sólido inerte, que  
15 retiene el calor, de tamaño considerablemente menor que las citadas partículas de catalizador, a una temperatura, y en cantidad suficiente, para mantener la zona de reacción a la temperatura de reacción, por la parte superior de la citada zona de reacción y haciendo descender las citadas partículas que conservan el calor a través de la capa catalizadora, entre las  
20 partículas de catalizador de la citada capa, después de lo cual se separan las mencionadas partículas que conservan el calor del catalizador y se apartan de la parte superior de la citada zona de reacción, recuperando separadamente los productos de reacción fluidos de la zona de reacción.

25 En una de las formas de operar, el método de

229569



intercambio directo de calor de este invento se emplea para suministrar calor a una reacción endotérmica, y en otra de las formas de operar el método de intercambio directo de calor de este invento se emplea para apartar calor de una reacción exotérmica.

5

En una forma específica de llevar a cabo este invento, las partículas sólidas inertes, de menor tamaño que las partículas de catalizador, se hacen pasar de una zona de intercambio de calor a la parte superior de la zona de reacción, en cantidad suficiente y a una temperatura suficiente para mantener la zona de reacción a la temperatura de reacción y después de su descenso a través de la capa catalizadora en contacto íntimo con las partículas de catalizador, las partículas inertes se apartan de la parte inferior de la citada zona de reacción y se devuelven a la mencionada zona de intercambio de calor, en la cual se ponen en contacto con un fluido para ajustar su temperatura a la temperatura de introducción en la citada zona de reacción.

10

15

20

25

Este invento proporciona un sistema de efectuar un intercambio directo de calor en una reacción catalizada mediante el paso de una corriente de sólidos inertes, densos, de pequeño tamaño, a través de la zona de reacción y a través de la capa catalizadora, proporcionando o apartando calor de la zona durante su íntimo contacto con la capa catalizador. Este método puede emplearse en reacciones endotérmicas, como las cracking de hidrocarburos y reducción, reacciones de producción de gas de agua o reacciones de producción de hidrógeno en las



que unhidrocarburo ligero y vapor se hacen pasar sobre un catalizador apropiado produciendo hidrógeno y óxidos de carbono, y otras reacciones que necesitan elevada temperatura o gran consumo de calor. Aunque este método es de utilidad en todas estas reacciones, se encuentra que es particularmente útil en aquellas reacciones que se efectúan a una temperatura por encima de la que puede utilizarse con los metales ordinarios. Como ejemplo típico, cuando se efectúa la reacción entre un hidrocarburo ligero y vapor, para formar hidrógeno, por consideración de la velocidad de reacción y del equilibrio, son necesarias temperaturas en el intervalo de 1095° C. Para obtener esta temperatura, por ejemplo, en la corriente de hidrocarburo ligero, se necesita calentar los tubos en el horno encima de esta temperatura, lo cual es una exigencia de calor que puede conseguirse solamente mediante el empleo de tubos de las aleaciones más caras. El método del presente invento proporciona un sistema de obtener estas elevadas temperaturas en una zona de reacción, teniendo las paredes de la vasija a una temperatura prácticamente inferior.

Como se indicó anteriormente, este método es también de utilidad para efectuar reacciones exotérmicas, como por ejemplo hidrogenación, alquilación u oxidación. Como ejemplo típico, cuando se desea hidrogenar un hidrocarburo como el benceno, el elevado carácter exotérmico de la reacción hace que la temperatura en la zona de reacción se eleve hasta un punto en el que el equilibrio entre hidrogenación y deshidrogenación no es el óptimo. Puesto que la temperatura de los productos reaccionantes debe ser suficientemente elevada al introducirlos en la zona de



reacción para iniciar ésta, el enfriamiento de los productos reaccionantes no es un sistema satisfactorio de limitar la temperatura y por consiguiente se necesitan muchas fases intermedias de enfriamiento, o es necesaria la dilución de la corriente con una impureza con objeto de enfriarla. El método del presente invento permite suministrar a una zona de reacción exotérmica una corriente, mezclada íntimamente y que se reemplaza continuamente, de partículas sólidas relativamente frías, las cuales transportan el calor de la reacción exotérmica a partir de la capa de catalizador cuando se forma.

Las exigencias de este proceso son que la diferencia de tamaño de las partículas de catalizador y las partículas de sólido inerte, cambiadoras de calor, sea tal, que las partículas que transmiten el calor puedan circular o filtrarse a través de los huecos de la capa catalizadora sólida con facilidad y que se descarguen del fondo de la misma para hacerlas circular de nuevo por la zona de calefacción o enfriamiento, aquella que sea apropiada. La capa catalizadora empleada puede ser una capa fija en la que las partículas del catalizador forman una masa compacta en un recipiente y se mantienen en contacto unas con otras mientras que el material de carga pasa a través de los huecos, o bien la capa de catalizador puede ser lo que se conoce como una capa fluida fija en la que el material de carga asciende a través de la capa a suficiente velocidad para poner en suspensión las partículas de catalizador, sin contacto continuo una con otras y en un estado de sedimentación impedida. Cuando se emplea un proceso de capa fija, el paso de producto reaccionante de partículas conservadoras del calor pue-

229569



5 de efectuarse bien simultáneamente o en contracorriente a través de la capa catalizadora y cuando se emplea un flujo en contracorriente las partículas sólidas conservadoras del calor deben tener una densidad suficiente para sedimentarse a la corriente ascendente.

10 Cuando se emplea una capa fluida fija en este proceso, las partículas sólidas conservadoras del calor deben ser considerablemente más densas que las partículas del catalizador, ya que deben poder separarse por sedimentación de las partículas de catalizador a pesar de tener diámetro pequeño. En muchos casos, será conveniente que las partículas de catalizador sean muy gruesas y tengan una forma particular que de lugar a la formación de amplios huecos entre las partículas, de tal manera que las partículas pequeñas que conservan el calor pueden pasar fácilmente a su través. El tanto por ciento de superficie abierta de la capa catalizadora determinará en gran parte su capacidad para el paso de partículas más pequeñas, sin embargo debe tenerse cuidado de que el espacio medio entre las partículas de catalizador sea suficientemente grande, además de tener área

15 abierta suficiente. Las partículas puede ser esféricas, o cilindros pequeños, o pueden tener forma de varillas, bloques o similares. Las partículas de catalizador pueden también disponerse al azar o estar aglomeradas de una forma particular, que permita el paso de las partículas que conservan el calor a través de

20 la capa catalizadora entre las partículas del último.

25

Las partículas de catalizador empleadas como se indica anteriormente, pueden ser de un material como sílice, alú-

229569



mina, óxido magnético, mezclas de estos, como por ejemplo sílice-alúmina, sílico-óxido magnésico, sílice-alúmina-óxido magnésico, o pueden ser partículas metálicas, como por ejemplo de níquel, hierro, cinc o cobre. En una de las maneras preferidas de operar, el catalizador comprende un material de soporte sólido con capacidad de adsorción, como por ejemplo sílice o alúmina o mezclas, sobre el que se dispone en forma superficial extendida un componente metálico como el níquel, platino, cromo, cobalto, molibdeno o mezclas de ellos. Estos catalizadores y este procedimiento pueden emplearse para efectuar cualquier reacción apropiada, incluyendo el cracking de hidrocarburos, reformación de hidrocarburos, reacciones de condensación o polimerización, reacciones de isomerización, reacciones de hidrogenación y deshidrogenación, reacciones de alquilación y desalquilación, reacciones de transferencia de hidrógeno o alquilo, reacciones intermedias, reacciones de tratamiento en las que se separan pequeñas cantidades de impureza, reacciones de hidratación deshidratación y muchas otras. Ampliamente considerado, este método es de utilidad y puede emplearse en cualquier reacción en la que el calor o la temperatura sea un factor importante a considerar.

Las partículas de sólido inerte portador del calor empleadas en esta reacción pueden ser de cualquier material apropiado, incluyéndose arena, alúmina, óxido magnésico, cok o carbón, gránulos metálicos como por ejemplo níquel, acero inoxidable o cualquier otra sustancia apropiada. Las características importantes de estas partículas son que tengan pequeño tamaño,

229569



que sean densas, inertes a la reacción que se efectúa y estables térmicamente. Puesto que estas partículas se emplean en una corriente en movimiento, deben ser preferentemente duras y resistentes a la pulverización y al frotamiento y es preferible que sean de forma regular, por ejemplo esféricas. Además de ser térmicamente estables, las partículas deben ser resistentes a los choques térmicos y cambios rápidos de temperatura sin sufrir ruptura o fragmentación. Sin embargo, aunque los materiales antes mencionados son apropiados, no se intenta limitar este invento aquellos citados específicamente, sino más bien al empleo de cualquier material que tenga características adecuadas con las descritas anteriormente.

En el método de este invento, la presencia de partículas extremadamente finas dentro de los huecos de una capa catalizadora fija, mejora la distribución del material reactivo que pasa a su través, mediante la eliminación de los canales a través de la capa, de tal manera que cada partícula de catalizador se utiliza eficazmente. También cuando se utiliza una capa fluida fija, la presencia de partículas pequeñas se encuentra que mejora la fluidificación de la capa, deshaciendo las "burbujas" de gas que pasarían de otra manera a través de toda la capa sin contacto apreciable con las partículas.

El método de este invento se describe a continuación haciendo referencia al esquema que se acompaña que aclara una de las formas de llevar a cabo el invento.

Para mayor sencillez, este esquema se describirá haciendo referencia a la reacción entre metano y vapor con producción de hidrógeno, empleando un catalizador que comprende óxido

229569



de níquel dispuesto sobre óxido magnésico. El óxido magnésico se prepara haciendo que un hidrosol de óxido magnésico se coagule dando un material muy poroso, de elevada capacidad de adsorción, que tiene un área superficial por unidad de volumen muy grande. El óxido de níquel se dispone sobre el óxido magnésico empapando el óxido magnésico en una solución de una sal soluble de níquel, separando las partículas sólidas saturadas de la solución y precipitando el óxido de níquel, bien por evaporación del líquido, o bien por tratamiento con un medio alcalino como el amoníaco. El óxido magnésico se halla preferentemente en forma de gránulos cilíndricos que tengan su dimensión máxima en el intervalo de 6,35 mm a 12,7 mm; sin embargo pueden emplearse gránulos mayores o más pequeños. El soporte de óxido magnésico puede tener también forma de esferas de cualquier diámetro hasta unos 25 mm, obtenidas por el método conocido de la "gora de aceite" u otro método. El material sólido conservador del calor, empleado en esta operación en particular, es arena. Refiriéndose al esquema, el material de carga, que comprende metano y vapor en una relación de aproximadamente dos moles de vapor por mol de metal, se introduce a través del conducto 1 y la válvula 2 en la zona de reacción 3, bajo la placa perforadora 5, que contiene orificios demasiado pequeños para que pasen las partículas de catalizador de óxido de níquel-magnesio, pero lo suficientemente grande para que pasen las partículas de arena. El material de carga asciende a través de la zona de reacción 3 y a través de la capa catalizadora 4, que se mantiene desde una temperatura de unos 815° C hasta unos 1095° C, saliendo por el extremo infe-

229569



16

rior de la capa catalizadora 4 y pasando a través de un separador 6, que elimina de la corriente de producto fluido las partículas sólidas arrastradas. El producto resultante, que comprende hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y metano sin reaccionar y vapor pasan de la zona de reacción 3, a través del conducto 7 y se hace pasar a dispositivos de separación apropiados, para el enriquecimiento del contenido de hidrógeno del vapor. La zona de reacción, según se indicó anteriormente, se mantiene a una temperatura desde unos 815° C hasta unos 1095° C y debe mantenerse a esta temperatura mediante la corriente de arena caliente que desciende a su través. Puesto que esta reacción es altamente endotérmica, se necesitan grandes cantidades de arena a elevada temperatura con objeto de llevarla a cabo con éxito y que el calor se suministre por medio de la arena a partir de la zona de calefacción.

Después que la arena de la zona de la calefacción pasa a través de la capa catalizadora 4, se descarga por la parte inferior de la misma, prácticamente a la temperatura de la zona de reacción y desciende al conducto 13. En el conducto 13, la arena se pone en contacto preferentemente con un gas de purificación para separar cualquier producto fluido de la zona de reacción que se haya arrastrado en la corriente. La arena pasa entonces a través de la válvula 16 en el conducto 13 y desde aquí al conducto 17. En el conducto 17, las partículas de arena se ponen en contacto y se arrastran con una corriente de combustible y aire, preferentemente un hidrocarburo gaseoso y aire, que llevan a cabo la doble función de quemarse, proporcionando calor a las

229569



partículas de arena, y transportarlas hacia arriba a través del conducto 17 en la zona de calefacción 8. Cuando sea necesario, en la zona de calefacción 8 se suministra combustible y aire adicionales, a través del conducto 18 y la válvula 19, y se hace pasar a través del distribuidor 22, con lo cual se mantiene una capa fluida de partículas de arena en contacto con gases de combustión calientes en la zona de calefacción 8. Aunque no se ha representado, la zona de calefacción 8 puede estar recubierta con ladrillos refractarios y otro material aislante apropiado, de tal modo que sus paredes exteriores pueden estar relativamente frías en comparación con las elevadas temperaturas, del orden de 1095° C y superiores, que se mantienen en el interior en donde se calientan las partículas de arena. Las partículas de arena que se han calentado y descienden por debajo de la cabeza distribuidora 22, forman una capa compacta 23 que desciende desde la zona de calefacción 8 a través del conducto 9 y la válvula 12, y se descargan en la parte superior de la zona de reacción 3. El gas de combustión se separa de la zona de calefacción a través de un separador de partículas 20 y una salida de humos 21 y si se desea, un gas de purificación como por ejemplo vapor, puede eliminar las impurezas gaseosas de la arena caliente en el conducto 9 antes de su introducción en la zona de reacción 3.

Puede observarse fácilmente, que cuando se efectúa una reacción exotérmica, puede emplearse aire solo o agua como gas de elevación en el conducto 17 y como gas de enfriamiento pasando a través del conducto 18, enfriando las partículas de arena

229569



1956

5 en vez de calentarlas, evitando con ello los problemas de  
contaminación al añadir diluyentes fluidos a la corriente  
de carga con el propósito de eliminar calor. También puede  
observarse fácilmente que la carga de metano y vapor para  
el proceso presente puede introducirse por encima de la ca-  
pa de catalizador, en cuyo caso el recipiente 3 se provee de  
un sistema convencional para la separación de un producto ga-  
seoso a partir de una capa de partículas, en la parte infe-  
rior del mismo, cuando se desee poner en contacto los produc-  
10 tos reaccionantes en un flujo simultáneo con el material con-  
servador de calor. Puede realizarse muchas otras modificacio-  
nes de las fases aquí mencionadas sin salirse de los límites  
de este invento. Cuando el producto deseado de reacción es hi-  
drógeno gaseoso, se aplicarán a la corriente de producto fa-  
15 ses apropiadas de purificación por ejemplo fraccionamiento,  
adsorción, licuefacción fraccionada, o similares, para obtener  
el hidrógeno gaseoso purificado o enriquecido.

20 De lo anterior puede deducirse, que el procedi-  
miento de presente invento proporciona un sistema de suminis-  
trar un intercambio directo de calor a un proceso catalítico,  
sin la introducción de fluidos contaminantes en la zona de reac-  
ción, mediante el paso de un material sólido inerte, cambiador  
del calor, a través de la capa catalizadora en la que se efec-  
túa la reacción.

25 Esta solicitud que corresponde a la presentada  
en Estados Unidos de América el 1 de Julio de 1.955, bajo el  
Núm. 519.311, se acoge a los beneficios del artículo 51 del Vi-  
gente Estatuto-Ley sobre Propiedad Industrial.

229569



16

---

NOTA

---

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:

- 15                   1.- El método de efectuar una reacción catali-  
zada, que comprende el paso de un fluido reaccionante a través  
de una capa continua de partículas de catalizador en una zona  
de reacción a la temperatura de reacción, efectuando una con-  
versión de dicho producto reaccionante durante su contacto con  
20 las citadas partículas del citado catalizador, introduciendo un  
material sólido inerte, que conserva el calor, de tamaño consi-  
derablemente menor que las mencionadas partículas de cataliza-  
dor, a una temperatura y en cantidad suficiente para mantener  
la zona de reacción a la citada temperatura, por la parte su-  
25 perior de la citada zona de reacción y pasando las citadas par-  
tículas que conservan el calor hacia abajo a través de la capa  
de catalizador y entre las partículas de catalizador de la ci-



tada capa, separando después las partículas que conservan el calor, del catalizador y desde la parte inferior de la citada zona de reacción y recuperando separadamente los productos de reacción fluidos de la mencionada zona de reacción.

5                    2.- El método de la reivindicación 1, en el que se lleva a cabo una reacción endotérmica catalizada del fluido reaccionante en la zona de reacción, introduciendo una corriente de partículas pequeñas de sólido inerte, que conserva el calor, a una temperatura suficientemente elevada y en una cantidad tal, por la parte superior de la zona de reacción, que dicha corriente de partículas que retienen el calor mantenga la zona de reacción a la temperatura de reacción y proporcione el calor de la reacción endotérmica durante su paso descendente a través de la capa de catalizador, en contacto íntimo con las partículas mayores del catalizador y con el producto reaccionante.

10

15

3.- El método de la reivindicación 1 en el que se lleva a cabo una reacción exotérmica del fluido reaccionante en la zona de reacción, introduciendo una corriente de pequeñas partículas de sólido inerte, que conservan el calor, a una temperatura lo suficientemente baja y en una cantidad tal, por la parte superior de la zona de reacción, que dicha corriente de partículas inertes mantenga la zona de reacción a la temperatura de reacción y absorba el calor de reacción exotérmico durante su descenso a través de la capa de catalizador, en contacto íntimo con las partículas mayores de catalizador y con el producto reaccionante.

20

25

229569

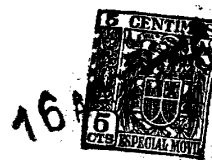


4.- El método de la reivindicación 2, en el que la corriente de partículas pequeñas de sólido inerte, que conservan el calor, se introduce a partir de una zona de calefacción en la parte superior de la zona de reacción y las partículas que conservan el calor se separan del catalizador y de la parte inferior de la citada zona de reacción y se devuelven continuamente a la mencionada zona de calefacción, calentándolas en esta última por contacto con un fluido caliente a una temperatura por encima de la temperatura que se mantiene en la citada zona de reacción.

5.- El método de la reivindicación 3, en el que la corriente de partículas pequeñas de sólido inerte, que conserva el calor, se introduce a partir de una zona de enfriamiento en la parte superior de la zona de reacción y las partículas que conservan el calor se separan del catalizador y de la parte inferior de la citada zona de reacción, devolviéndolas continuamente a la citada zona de enfriamiento y enfriándolas en esta última por contacto con un fluido frío a una temperatura por debajo de la temperatura que se mantiene en la citada zona de reacción.

6.- El método de la reivindicación 2, que comprende el contacto de un hidrocarburo gaseoso y vapor con una capa de partículas de catalizador que contiene níquel en la zona de reacción, a una temperatura de reacción prácticamente en el intervalo desde 815° a 1.095° C, la introducción de una corriente de arena de tamaño considerablemente menor que el de las citadas partículas de catalizador a una temperatura por encima

229569



de unos 1095°C, desde una zona de calefacción a la parte superior de la citada zona de reacción, y haciendo bajar la citada arena en tal cantidad a través de la capa de catalizador y en contacto íntimo con las partículas mayores de catalizador y con el citado hidrocarburo gaseoso y vapor, que la zona de reacción se mantenga a la citada temperatura de reacción, separando continuamente la arena del citado catalizador y del extremo inferior de la zona de reacción y devolviéndole a la citada zona de calefacción, en la que se vuelve a calentar a una temperatura por encima de unos 1095° C, y apartando por separado una corriente gaseosa del producto resultante, que contiene hidrógeno, a partir de la citada zona de reacción.

7°.- Un método de efectuar una reacción catalizada.

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

Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16 AGO. 1956

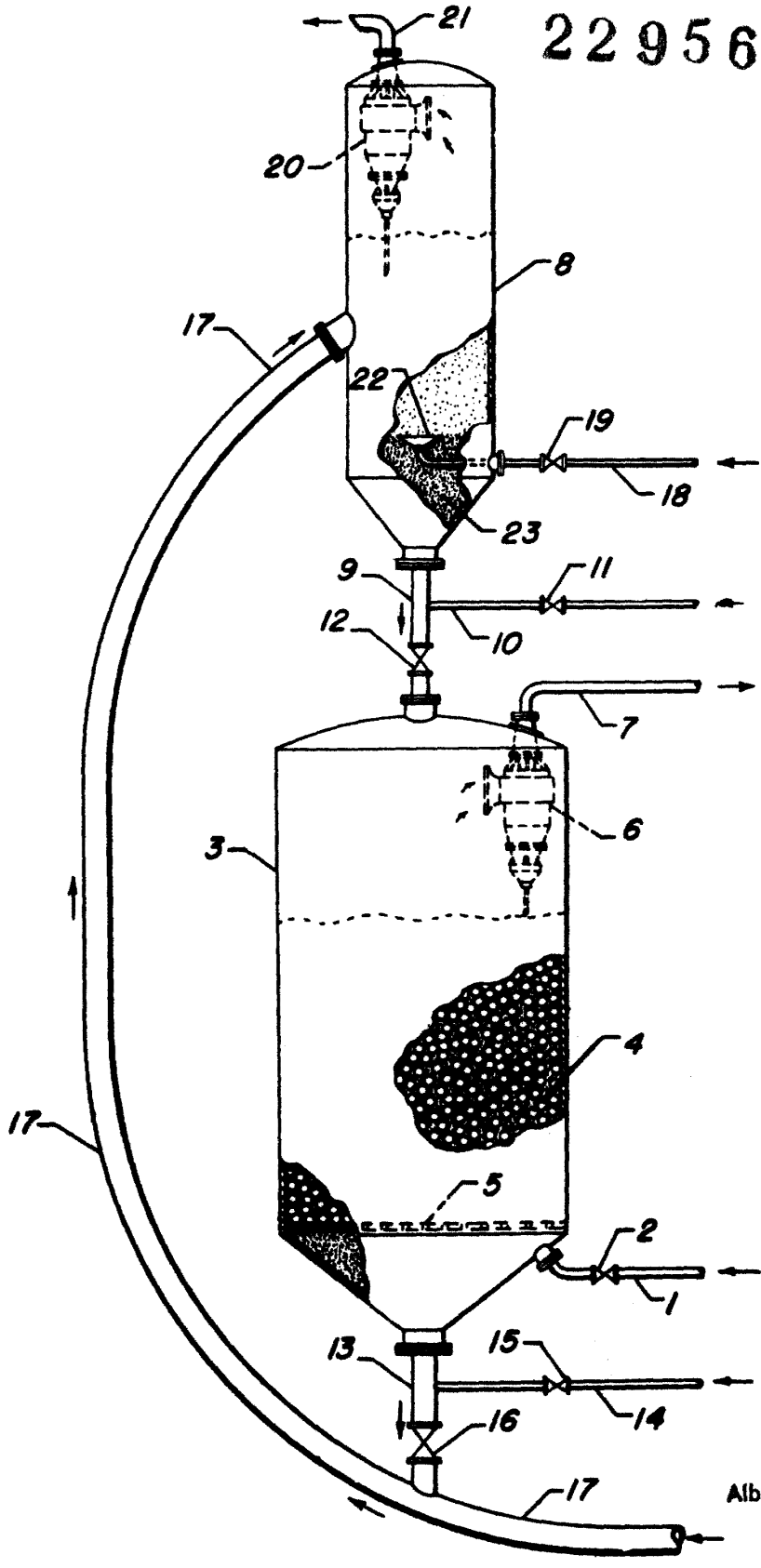
P. A.

Alberto de Elizaburg  
Por Poder

229569



229569



Alberto de Erabun  
Por Pedro