



1970

380718

0718

DEUTSCHES PATENTAMT

KLASSE

07

SUBKLASSE C

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

## PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT

RESIDENCIA: REUTERWEG 14 - 6000 FRANKFURT/MAIN 1

Alemania.

ENUNCIADO: "PROCEDIMIENTO PARA ELABORAR METANOL"

Prioridad: Patente alemana nº P 19 30 702.9 del 18.6.69

380718



1970

1 Es conocido elaborar metanol mediante reac-  
ción catalítica de los óxidos del carbono con hidrógeno  
trabajando a temperatura elevada y bajo una presión eleva  
da. Por regla general, como catalizador se utiliza cromito  
5 de zinc, el cual exhibe una actividad suficientemente alta  
a temperaturas superiores a los 300°C, para permitir llevar  
a cabo con suficiente velocidad las reacciones entre los  
óxidos de carbono y el hidrógeno. Sin embargo, a estas tem  
peraturas la situación del equilibrio termodinámico es tan  
10 desfavorable que solamente utilizando presiones altas supe  
riores a 200 atmósferas absolutas se alcanza una formación  
apreciable de metanol.

Es conocido también que los catalizadores que,  
además de zinc y cromo, contienen cobre, catalizan la reac  
15 ción de formación del metanol a temperaturas de 200 hasta  
300°C, de manera que la síntesis puede ser realizada tam  
bién a presiones más bajas por ejemplo, a presiones de 50  
hasta 100 atmósferas absolutas. Sin embargo, estos catali  
zadores tienen el inconveniente de que pueden ser utiliza  
20 dos solamente en una estrecha zona de temperaturas y con  
rendimientos regulares en cuanto a espacio-tiempo, y no pue  
den alcanzar las largas duraciones de 10.000 horas ó mas co  
mo en el caso de los antiguos contactos de cromito de zinc.

Ello vale particularmente cuando las condicio  
25 nes de la reacción, en cuanto a temperatura, presión, compo  
sición gaseosa y carga gaseosa, se escogen de tal modo que  
se forma más de aproximadamente 1 kg de metanol por litro  
de contacto y por hora. En la formación de 1 kg de metanol  
se liberan 800 kcal de calor de reacción. Debido a esta ele  
30 vada exotermia, sobre el contacto mismo se pueden presentar

380718



1970

1 puntas de temperatura que originan un envejecimiento acele  
rado del catalizador de cobre debido a un crecimiento cris  
talino en la porción de cobre.

5 Ahora, se ha descubierto que la síntesis del  
metanol puede ser llevada a cabo a presiones de 10 hasta  
100 atmósferas de presión absoluta y a temperaturas de 200  
hasta 300°C aún bajo condiciones más exigentes de un mayor  
rendimiento en cuanto a espacio-tiempo y de un elevado desa  
rrollo térmico, si se utilizan catalizadores que, además  
10 de cobre, contienen vanadio y uno ó ambos de los elementos  
zinc y manganeso. A este particular, el contenido de los  
distintos elementos expresado en porcentajes atómicos de  
los metales puros, debe estar comprendido dentro de los si  
guientes límites aproximados:

15

Cobre	30 hasta 80% atómico
Zinc	10 hasta 50% atómico
Manganeso	10 hasta 50% atómico
Vanadio	1 hasta 25% atómico.

20 De preferencia se utilizan catalizadores cuyo  
contenido en cobre es de 40 hasta 60% atómico, y cuyo con-  
tenido en vanadio es de 5 hasta 15% atómico, el remanente  
estando constituido por zinc y/o manganeso.

25 En el catalizador que contiene vanadio, de -  
acuerdo con la presente invención, la porción de cobre no  
resulta tan sensible frente a las modificaciones cristali-  
nas de resultas de sobrecalentamientos locales como en el  
caso de los catalizadores ya conocidos y que contienen co-  
bre y cromo. Por esta razón los catalizadores según el in-  
vento permiten alcanzar mayores rendimientos en cuanto a -  
30 espacio-tiempo, o lo que no resulta menos importante desde



380718

1 el punto de vista práctico permite trabajar con una instalación mucho más económica.

5 Los catalizadores según el invento se obtienen mediante la precipitación de los correspondientes metales a partir de sus soluciones salinas bajo forma de hidróxidos y/o carbonatos. Para ello, convenientemente se parte de los nitratos y precipita éstos con carbonato sódico, los precipitados formados se lavan hasta liberarlos de álcalis se secan, para transformar los carbonatos precipitados en los óxidos se tratan termicamente (se calcinan) y luego se comprimen bajo forma de tabletas.

10 El vanadio puede ser agregado a la solución de carbonato sódico bajo forma de vanadato sódico y en esta solución se incorpora la solución mixta de los nitratos de cobre y de zinc y/o manganeso. Por otra parte, los nitratos de cobre y zinc y/o manganeso pueden incorporarse bajo forma de solución acuosa a la solución acuosa de carbonato sódico, y la porción de vanadio se incorpora por amasamiento y bajo forma de pentóxido de vanadio, en el precipitado lavado hasta liberarlo de álcalis.

15 El gas empleado para la síntesis debe estar libre de azufre, y debe contener óxido de carbono, dióxido de carbono e hidrógeno en unas cantidades tales que quede guardada la siguiente relación estequiométrica:

25

$$\frac{H_2 - CO_2}{CO + CO_2} \geq 2,0$$

30 Apropriados gases de síntesis se obtienen por ejemplo mediante la disociación catalítica de hidrocarburos gaseosos ó líquidos con vapor de agua. Cuando se emplean -

380718



1970

1 hidrocarburos líquidos, se ha encontrado que resulta parti-  
cularmente conveniente no transformarlos directamente con  
vapor de agua en un horno tubular calentado desde fuera,  
5 sino hacerlos reaccionar primero de una manera en sí cono-  
cida con el vapor de agua en una reacción autotérmica a tem-  
peraturas de 400 hasta 500°C y sobre un catalizador que con-  
tiene níquel, para obtener así un gas rico en metano, y -  
transformar este gas a continuación junto con el vapor de  
10 agua todavía presente y no transformado en un horno tubular  
calentado desde fuera a temperaturas de 700 hasta 850°C,  
para obtener un gas apropiado para la síntesis metanólica.  
Este sistema de trabajo ofrece por un lado la ventaja econó-  
mica de que, por cada unidad de peso empleado se puede --  
agregar una menor cantidad de vapor de agua al hidrocarbu-  
15 ro. Y de resultas de esta menor adición de vapor de agua  
la composición del gas de disociación que sale del horno  
tubular se modifica por el otro lado de tal modo que el con-  
tenido en CO<sub>2</sub> disminuye y el contenido en CO aumenta. La -  
reacción entre CO y H<sub>2</sub> para formar metanol se desarrolla  
20 sustancialmente con mayor rapidez que la reacción entre CO<sub>2</sub>  
y H<sub>2</sub>, de manera que es deseable elevada relación CO:CO<sub>2</sub> pa-  
ra llevar a cabo la síntesis.

Por ejemplo, en la conocida transformación de  
25 3,3 kg de vapor de agua con 1 kg de una bencina, sustancial-  
mente alifática con un punto de ebullición entre 40 y 110°C  
sobre un catalizador alcalinizado mediante la adición de  
potasa y que contiene níquel sobre un portador de aluminio,  
en un horno tubular calentado por fuera y cuya temperatu-  
ra de salida es mantenida a 800°C, trabajando a una presión  
30 de reacción de 6 atmósferas absolutas, se obtiene un gas de



1970

380718

1 la siguiente composición:

	CO <sub>2</sub>	10,8%	volumétrico
	CO	17,8%	"
	H <sub>2</sub>	69,5%	"
5	CH <sub>4</sub>	1,9%	"

Si por el contrario la misma bencina se transforma con vapor de agua, trabajando inicialmente a una temperatura menor de unos 450°C sobre un catalizador constituido por níquel sobre un portador de silicato de magnesio la necesaria adición de vapor de agua se reduce a 2,5 kg/kg de bencina. El gas de disociación así formado tiene aproximadamente la siguiente composición (en seco):

	CO <sub>2</sub>	22,4%	volumétrico
	CO	0,5%	"
15	H <sub>2</sub>	19,8%	"
	CH <sub>4</sub>	57,3%	"

La mezcla de vapor de agua no transformado y de gas de disociación que sale de esta primera etapa, se alimenta directamente en el mismo horno tubular que en el caso indicado más arriba, y da, a la misma temperatura y bajo la misma presión, un gas de disociación de la siguiente composición:

	CO <sub>2</sub>	8,7%	volumétrico
	CO	20,5%	"
25	H <sub>2</sub>	67,2%	"
	CH <sub>4</sub>	3,6%	"

Otra ventaja de este sistema de trabajo en dos etapas, es que el gas de disociación que sale del horno tubular está desprovisto de olefinas con toda seguridad. En los gases de disociación producidos mediante la disociación

30



1 directa de bencina en el horno tubular, pueden presentarse  
huellas de olefinas que originan depósitos sobre los contac  
tos que contienen cobre y que perjudican la actividad de  
tales contactos.

5 Otra ventaja sustancial de la disociación en  
dos etapas de hidrocarburos líquidos para elaborar un gas  
de síntesis, lo constituye la circunstancia de que, en la  
segunda etapa, en el horno tubular se pueden emplear cata-  
lizadores libres de álcalis. Los contactos usualmente emplea  
10 dos para la disociación de hidrocarburos superiores con va  
por en las instalaciones industriales, contienen siempre  
un álcali, por ejemplo bajo forma de potasa. Ahora bien,  
según se ha comprobado los compuestos alcalinos se trans-  
fieren del gas de disociación a los contactos de disocia-  
15 ción y pueden llegar hasta el contacto de la síntesis meta  
nólica, originando así daños.

Los catalizadores según la presente invención  
permiten la síntesis del metanol a temperaturas de 200 has-  
ta 300°C evitándose debido a la situación favorable del -  
20 equilibrio termodinámico, la necesidad de emplear presiones  
altas. Ha resultado ventajoso utilizar presiones de 20 has-  
ta 100 atmósferas relativas, de preferencia 40 hasta 60 at-  
mósferas relativas. Convenientemente, los catalizadores alo-  
janse en tubos que son atravesados por el gas de síntesis.  
25 Para ello la velocidad lineal del gas debe ser superior a  
2 m/seg. (referida a la sección transversal vacía, y a 760  
Torr y 0°C), convenientemente superior a 5 m/seg.

Con el fin de evacuar el calor originado duran-  
te la reacción, los tubos rellenos de catalizador se ro-  
30 dean de una camisa en la cual un líquido que hierve bajo -



1 presión por ejemplo agua, realiza la evacuación del calor  
bajo una temperatura constante. La temperatura favorable  
para la reacción está comprendida entre 220 y 260°C.

EJEMPLO 1

5 Elaboración de un catalizador con 60% atóm. Cu, 30% atóm.  
Zn y 10% atóm. V.

10 Se disuelven 1450 g de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y 892,5  
g de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 18 litros de agua así como 140 g. de  
 $\text{NaVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y 901 g. de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en también 18 litros de agua.  
Ambas soluciones se calientan a 80 hasta 90°C y entonces la  
solución de nitratos se incorpora, bajo fuerte agitación  
en la solución de carbonato sódico y vanadato. El precipi-  
tado resultante se filtra a la trompa, se lava con un total  
de 100 litros de agua caliente, se seca a 110°C luego se  
15 calcina durante 5 horas a 300°C, y bajo adición de 2% de -  
grafito se comprime bajo forma de tabletas de 4 x 4 mm.

EJEMPLO 2

20 Elaboración de un catalizador con 50% atóm. Cu, 30% atóm.  
Mn y 20% atóm. V.

25 Se disuelven 1208 g. de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y 861 g.  
de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 16 litros de agua, se calienta la solu-  
ción a 80 hasta 90°C, y bajo fuerte agitación se incorpora  
en una solución, igualmente calentada a 80 hasta 90°C, de  
848 g. de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en 16 litros de agua. El precipitado se  
filtra a la trompa, se lava con un total de 90 litros de a  
gua caliente, y la torta todavía húmeda se amasa con 182 g.  
de  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Luego se seca a 110°C y se calcina durante 3 horas  
a 400°C.

EJEMPLO 3

30 Síntesis del metanol con un catalizador conforme al invento

380718



1970

1 En un tubo de 32 mm de diámetro interior y de  
5 m de alto, se colocan 2,9 litros de un catalizador obte-  
nido de acuerdo con el ejemplo 1. El tubo está rodeado por  
una camisa de presión en la cual hierve agua bajo una pre-  
5 sión regulable de 28 kg/cm<sup>2</sup> y a 230°C. A través del contac-  
to se hace pasar en el sentido descendente un gas de la si-  
guiente composición:

	CO <sub>2</sub>	5%
	CO	10%
10	H <sub>2</sub>	73%
	CH <sub>4</sub>	12%

Del gas que sale, al comienzo del ensayo se  
obtienen por condensación 3,1 kg de metanol por hora. En  
las primeras 250 horas de funcionamiento, la cantidad de  
15 metanol cae a 2,9 kg/hora. El ensayo se continua durante un  
tiempo total de 3500 horas, bajo condiciones constantes.  
Durante todo este tiempo, la cantidad de metanol obtenida  
por hora varía entre 2,8 y 2,9 kg y, durante las últimas  
300 horas de funcionamiento, corresponde a un promedio de  
20 2,83 kg.

#### EJEMPLO 4

En la misma instalación que en el ejemplo 3,  
se colocan 2,9 litros de un catalizador con 60% atómico de  
Cu, 10% atómico de Mn, 20% atómico de Zn y 10% atómico de V  
25 cuyo catalizador se preparó de manera análoga a la del ejem-  
plo 2. A diferencia del ejemplo 3, el gas no se hace cir-  
cular en una simple pasada a través del tubo, sino que tras  
la separación condensativa del metanol formado, en parte  
se vuelve a hacer circular en el circuito. Entonces se tie-  
30 nen las siguientes cantidades y concentraciones.

380718



1970

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

	<u>Gas fresco</u>	<u>Gas residual</u>
Litros normales por hora	8000	2200
% CO <sub>2</sub>	9,7	12,0
% CO	16,3	2,9
% H <sub>2</sub>	70,8	73,8
% CH <sub>4</sub>	3,2	11,3

La presión reinante en el tubo de reacción se mantiene a 50 kg/cm<sup>2</sup>; la temperatura en la camisa exterior rellena con agua es de 230°C como en el ejemplo 3. Del gas que sale del reactor, al comienzo se separan por condensación 2,9 kg por hora de metanol bruto, con un contenido del agua del 14% en peso.

El ensayo se llevó a cabo durante 2800 horas. Debido a influencias exteriores, tales como unas variaciones en el funcionamiento de la bomba del circuito gaseoso, la cantidad de metanol bruto obtenido variaba entre 2,8 y 3,0 kg/h. No se observó ningún decaimiento de la cantidad obtenida por hora.

En resumen, la patente de invención que se solicita recaerá sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para elaborar metanol a partir de un gas de síntesis que contiene óxidos del carbono e hidrógeno, caracterizado por el hecho de que el gas de síntesis se hace pasar bajo una presión de 20 hasta 100 atmósferas de presión absoluta y a una temperatura de 200 hasta 300°C, sobre un catalizador que contiene cobre y vanadio así como zinc y/o manganeso.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación



UN 1970

380718

1

ción 1, caracterizado por el hecho de que el catalizador contiene 30 hasta 80% atómico de cobre, 1 hasta 25% atómico de vanadio así como 10 hasta 50% atómico de zinc y/o 10 hasta 50% atómico de manganeso.

5

3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado por el hecho de que el catalizador contiene 40 hasta 60% atómico de cobre y 10 hasta 20% atómico de vanadio así como 20 hasta 50% atómico de zinc y/o manganeso.

10

4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que el contenido del gas de síntesis en monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrógeno guarda la relación:

15

$$\frac{H_2 - CO_2}{CO + CO_2} \geq 2,0$$

20

y porque la transformación sobre el catalizador se lleva a cabo con una velocidad lineal del gas de por lo menos 2 m/seg. referida a la sección transversal vacía del reactor y a condiciones normales (760 Torr, 0°C).

25

5. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que el gas de síntesis se transforma sobre el catalizador a una presión de 40 hasta 60 atmósferas relativas y a una temperatura de 220 hasta 260°C.

30

6. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que el gas de síntesis se elabora a partir de hidrocarburos líquidos vaporizables mediante la disociación catalítica autotérmica de éstos con vapor de agua a 350 hasta 500°C para formar un gas

380718



N. 1970

1 rico en metano, y la transformación catalítica endotérmica  
de este gas en presencia de vapor de agua a temperaturas su  
periores a 700°C.

5 7. Procedimiento para elaborar un catalizador  
para la síntesis del metanol de acuerdo con el procedimien  
to de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por el he  
cho de que una solución acuosa de los nitratos del cobre y  
del zinc y/o manganeso se incorpora a una solución acuosa  
de carbonato sódico y metavanadato sódico ( $\text{NaVO}_3$ ), el pre  
10 cipitado así formado se separa, se lava con agua hasta li  
berarlo de álcalis, tras secarse se calcina a temperaturas  
de 300 hasta 500°C, y luego se comprime bajo forma de ta  
bletas.

15 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindica  
ción 7, caracterizado por el hecho de que la solución acuosa  
de los nitratos del cobre y del zinc y/o manganeso se incor  
pora a una solución acuosa de carbonato sódico, y en el pre  
cipitado que se ha separado de la solución mixta y que ha  
sido lavado con agua hasta liberarlo de álcalis, se incorpo  
20 ra pentóxido de vanadio por amasamiento.

9. Se reivindica por último como objeto sobre  
el que ha de recaer la patente de invención que se solici  
ta: "PROCEDIMIENTO PARA ELABORAR METANOL".

25 Todo conforme queda descrito y reivindicado en  
la presente memoria descriptiva que consta de doce páginas  
mecnografiadas.

Madrid, 12 junio 1.970

BERNARDO UNGRIA

P.P.