

401998

22 DEC 1972



Int. Cl.: C07C

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

P.- 50.607
"Neue Hochleistungs-
synthese"
A Nr.: 5840

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT

entidad alemana

con domicilio en Reuterweg 14, 6 Frankfurt am Main,
República Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE METANOL"

(Clase Internacional C07c)

22



401998

Es sabido preparar metanol a partir de gases esencialmente exentos de azufre, que contienen hidrógeno y óxidos de carbono, sobre catalizadores que contienen cobre, a presiones elevadas hasta de 120 atmósferas manométricas y presiones superiores, así como a temperaturas de 200 a 300°C. Al realizar esta reacción en un reactor de cuba el calor de reacción, muy considerable, dejaría subir la temperatura con rapidez en cientos de grados, de modo que el desdoblamiento retrogresivo del metanol formado para dar $\text{CO} + 2\text{H}_2$ conduciría a rendimientos que no serían técnicamente interesantes. Por lo tanto, hasta ahora se han equipado los reactores de cuba con varias capas de catalizador dispuestas y conectadas una detrás de otra, y los gases de reacción, entre las diversas capas, eran enfriados de retorno en cada caso a la temperatura de trabajo escogida mediante intercambio de calor y/o mediante adición de gas de circulación frío. Con el fin de mejorar la posición de equilibrio y aumentar el grado de transformación, en el presente caso el gas de circulación, antes de ser devuelto al reactor, era liberado total- o parcialmente de los productos de reacción.

Este procedimiento tiene la desventaja de que la temperatura en las diversas capas de catalizador siempre vuelve a subir, lo cual a causa del empeoramiento de la posición de equilibrio influye desfavorablemen-

25
17.4.72.

401998



te sobre el grado de transformación. Por lo tanto se necesitan mayores cantidades de catalizador que en el caso del funcionamiento isotermico deseado. También la duración en servicio del catalizador es menor, por la misma razón, en el caso de los catalizadores de cobre muy sensibles a la temperatura. Finalmente, se dificulta el aprovechamiento del calor de reacción (por ejemplo mediante generación de vapor de agua), dado que la transmisión del calor de los gases a la caldera de recuperación de calor necesita grandes superficies de caldeo. Por lo tanto se renuncia con frecuencia a la generación de vapor de agua y se evacúa el calor de reacción mediante agua de refrigeración.

Estas desventajas se pueden evitar mediante un modo de trabajo isotermo, en el cual la totalidad de la capa de catalizador es mantenida a una temperatura lo más uniforme que sea posible. Esto se logra por ejemplo disponiendo el catalizador entre elementos de refrigeración dispuestos uno junto a otro con mucha proximidad, los cuales están estructurados por ejemplo en forma de paquetes de chapas o láminas, que perpendicularmente al plano de las chapas están atravesados por tubos de refrigeración, por los cuales circulan por ejemplo agua a presión hirviendo, masas fundidas de sales o aceites caloríferos. En lugar de los paquetes de chapas se pueden utilizar tam

17.4.72.

401998

22



5 bién reactores tubulares, en los cuales la masa granulosa de catalizador está dispuesta dentro de los tubos, y los tubos propiamente dichos están rodeados por el medio de refrigeración. No obstante, se logran buenos resultados con estos tipos de reactores en la síntesis de metanol con catalizadores que contienen cobre sólo cuando la distancia entre los elementos de refrigeración o el diámetro de los tubos se mantienen menores de aproximadamente 20 mm, lo cual hace precisos grandes reactores con muchísimos tubos de catalizador.

10 Si se intenta (bajo condiciones por lo demás iguales), con el fin de abaratar los reactores, utilizar superficies de refrigeración con mayor distancia, por ejemplo reactores con tubos de un diámetro de 50 ó 100 mm, la evacuación del calor de reacción desde las zonas centrales de la capa del catalizador hacia la pared tubular se dificulta de tal modo que resultan en el interior de los tubos de catalizador temperaturas inadmisiblemente elevadas. La consecuencia de ello son un mal rendimiento y una corta duración en servicio del catalizador.

15 Si se utilizan granos de catalizador con mayor diámetro, por ejemplo uno mayor de 12 mm, entonces disminuye el rendimiento específico de la masa de catalizador a causa de la influencia de la difusión por los poros o de la difusión en las capas de contacto límites.

25
17.4.72.



5 Con granos de catalizador pequeños, por ejemplo de 2 mm o menores, no sólo aparece una pérdida de presión inadmisiblemente elevada sino que además se obstaculiza fuertemente el transporte de calor desde el interior de los tubos hasta la pared de los tubos.

10 Las muchas influencias, que en parte trabajan en contraposición, del diámetro del tubo, del tamaño de los granos de catalizador, de la densidad del gases, de la carga con gas, de la cantidad en circulación, de la longitud de los tubos, etc., han conducido a que para la síntesis del metanol no se pudieran imponer hasta ahora los hornos tubulares en relación con los reactores de cuba de varias capas usualmente utilizados.

15 Durante el estudio experimental de las condiciones más eficaces para la realización de la síntesis de metanol en presencia de catalizadores que contenían cobre se reconoció que no se podían transferir sencillamente las experiencias obtenidas en otras síntesis. Así, se encontró que las experiencias en la síntesis de Fischer-
20 -Tropsch, que también hace reaccionar mezclas gaseosas que contienen hidrógeno y óxidos de carbono bajo condiciones de presión y temperatura similares de modo exotérmico en presencia de catalizadores que contienen hierro o cobalto para formar hidrocarburos, no pueden ser transferidas a la síntesis de metanol en presencia de catalizado-

25
17.4.72.

'401998



res que contienen cobre. Por ejemplo, en la síntesis del metanol no aporta ninguna ventaja el hecho de querer mejorar la evacuación del calor de reacción en el reactor tubular mediante dilución de la mezcla de gases de reacción con un gas inerte. También carece de utilidad precipitar o depositar los catalizadores sobre soportes inertes o por ejemplo también dejar aumentar en el sentido de los gases la concentración de los componentes activos en el catalizador.

De acuerdo con el invento se ha encontrado que para una realización óptima de la síntesis de metanol en presencia de catalizadores de cobre en reactores tubulares sólo se ha de tomar en cuenta un número limitado de magnitudes influyentes, pero que éstas deben ser acomodadas entre sí de un modo especial.

Las magnitudes influyentes establecidas por el procedimiento son la densidad de gas ρ en kg/m^3 de la mezcla gaseosa que penetra en la capa de catalizador y la densidad de corriente másica \dot{m} (en $\text{kg/m}^2 \times \text{seg}$), así como el diámetro de granos del catalizador d (en mm). Las magnitudes influyentes, que conciernen al dimensionamiento del reactor, son la longitud de capa y el diámetro de la capa de catalizador, que en las subsiguientes leyes aparecen como longitud de tubo L (en metros) y como diámetro interior del tubo D (en mm). Se

25
17.4.72.

401998

22 ABR 1972

agregan a esto además los factores empíricos a_1 , a_2 y a_3 , de los cuales

a_1 implica las influencias de la pérdida de presión,

5 a_2 implica la influencia de la carga del catalizador, y

a_3 implica el comportamiento de temperatura y de rendimiento del catalizador en tubos de reacción metálicos.

10 Se ha mostrado que no se llega a una ley técnicamente utilizable para el dimensionamiento de un reactor tubular para la síntesis de metanol, si se hacen óptimas por sí mismas las magnitudes influyentes correspondientes. Estas magnitudes tienen entre ellas una dependencia implícita.

15 El invento consiste en una ley válida de modo general para el dimensionamiento de un reactor tubular para la síntesis de metanol a partir de gases de síntesis que contienen óxidos de carbono e hidrógeno en presencia de catalizadores que contienen cobre. Esta ley es
20 válida para un margen de temperaturas de 230 a 280°C., (medido en el medio de refrigeración que rodea a los tubos de catalizador o junto a las paredes exteriores de los tubos de catalizador) y para un margen de presiones de síntesis de 10 hasta 200 atmósferas manométricas, preferible
25

17.4.72.

401998



mente de 20 hasta 80 atmósferas manométricas. La ley abar
ca tres ecuaciones, a saber una para la densidad de co-
rriente másica \dot{m} , una para la longitud tubular L y una pa
ra el diámetro interior D de los tubos de catalizador, a
saber

5

$$I \quad \dot{m} = a_1 \cdot \left(\frac{\rho}{a_2}\right)^{0,35} \cdot d^{0,38}$$

$$II \quad L = a_2 \cdot \dot{m}$$

10

$$III \quad D = d \left[9,1 \cdot \dot{m} \cdot \left(\frac{a_3}{d}\right)^{1,61} \right]^{0,12} \cdot \left\{ 0,61 \cdot \left(\frac{d}{a_3}\right)^{0,12} \right\}$$

en que los factores empíricos pueden tener los siguientes
valores:

15

a_1 de 1,4 hasta 2,9

a_2 de 0,25 hasta 2,0

a_3 de 1,4 hasta 5,6.

20

Esta ley es utilizable para reactores con
sólo un tubo de catalizador rodeado por una envolvente de
refrigeración o con pocos o muchos tubos de catalizador
en una envolvente de refrigeración común. Observando las
condiciones establecidas por la ley de acuerdo con el in-
vento se logran muy buenos resultados en lo que se refie-
re al rendimiento específico por volumen de catalizador y
en lo que se refiere a la duración en servicio del catali

25

17.4.72.

401998



zador, si el catalizador se utiliza en forma de esferas o en forma de cilindros con tamaños de granos mayores de 3 mm, convenientemente de 5 a 12 mm. La masa de catalizador puede ser también moldeada por compresión para formar cilindros huecos de 10 a 20 mm de diámetro y con un espesor de pared de 3 a 6 mm. En este caso los cuerpos moldeados de catalizador pueden tener densidades aparentes mayores de 1 kg por litro, preferiblemente de 1,5 a 2 kg por litro.

Con el fin de realizar la síntesis se pueden conectar uno tras otro varios reactores con refrigeración intermedia para la separación de los productos de reacción entre las diferentes etapas. Preferiblemente, sin embargo, se trabajará en circuito cerrado de gases, también con enfriamiento intermedio, tal como ocurre también en el procedimiento del reactor de cuba. El sistema de reactor tubular de acuerdo con el invento se contenta en este caso con una proporción de gas de nueva aportación a gas de circulación entre 1:2 y 1:6, mientras que en el caso del reactor de cuba se deben utilizar habitualmente relaciones de circulación de 1:10 o superiores.

Para los ensayos descritos en los siguientes ejemplos se utilizó un aparato con la estructuración fundamental de acuerdo con la figura 1. En este caso el gas de síntesis entra a través de la conducción (1) bajo

25
17.4.72.

401998



presión en el circuito de gases y es transportado, a través del compresor (2) y del intercambiador de calor (3), dentro del reactor tubular (4). La mezcla de reacción circula sobre el intercambiador de calor (3) y el condensador (5) a través del separador (6), en donde es separado el metanol, y vuelve luego como gas de circulación al compresor (2). Una pequeña cantidad de gas de purga es expulsada a través de la conducción (7). El metanol producido es retirado a partir de la conducción (8). El reactor (4) contiene los tubos (14), dentro de los cuales está colocado el catalizador, y alrededor de los cuales circula por el exterior agua hirviendo a presión. El agua de alimentación entra a través de la conducción (9), el vapor de agua es introducido a través del recalentador (10) en la turbina (11), que propulsa al compresor (2). Una parte puede ser retirada como vapor de alta presión a través de la conducción (13), y otra parte puede ser retirada a través de la conducción (12) como vapor de escape de la turbina.

El invento será explicado más detalladamente mediante los siguientes Ejemplos:

Ejemplo 1.

En un reactor, que contenía 188 tubos de 3 metros de longitud y un diámetro interior de 15 mm, se colocaron $0,1 \text{ m}^3$ de catalizador con una granulación de 17.4.72.

401998



3 mm. La cantidad de gas de síntesis era de 167 m^3 en condiciones normales por hora. Este gas fue conducido sobre el catalizador juntamente con la cantidad de gas de circulación de 790 m^3 en condiciones normales por hora.

5 El gas de nueva aportación tenía en este caso una composición de 2% en volumen de CO_2 , 28% en volumen de CO , 69,9% en volumen de H_2 y 0,1 % en volumen de productos inertes. La presión de gas era de 50 atmósferas absolutas y la temperatura de la envolvente de agua se encontraba
10 en 250°C . Desde el separador (6) se pudieron retirar 69 kg por hora de metanol. El gran número de tubos de catalizador que era necesario para este modo de funcionamiento isotérmico, y por consiguiente los costos del reactor, se muestran como económicamente inaceptables.

15 A esta estructuración corresponden en la ley de fórmulas de acuerdo con el invento los factores empíricos

$$a_1 = 0,91,$$

$$a_2 = 0,97 \text{ y}$$

20 $a_3 = 1,76,$

que en parte se encuentran fuera del margen reivindicado.

Ejemplo 2.

25 En comparación con el Ejemplo 1, con car-
gas de gas prácticamente iguales (gas de nueva aportación
17.4.72:

401998

22



+ gas de circulación), sólo se aumentó el diámetro de los tubos hasta 30 mm. De este modo el número de los tubos disminuyó a 47. Todos los demás datos permanecieron inalterados en relación con el Ejemplo 1. Igual que en el Ejemplo 1, también en este caso se produjeron aproximadamente 70 kg de metanol/hora; no obstante, el rendimiento del catalizador disminuyó fuertemente después de unos pocos días, de modo que la instalación tuvo que ser retirada de funcionamiento después de 4 semanas. Al desmontar el catalizador se comprobó que, especialmente en el tercio superior de los tubos, había aparecido un daño para el catalizador debido a las temperaturas demasiado elevadas.

Si se calculan los factores empíricos de la ley de fórmulas de acuerdo con el invento, se obtiene

$$a_1 = 0,89,$$

$$a_2 = 0,95, \text{ y}$$

$$a_3 = 4,4$$

a_1 se encuentra fuera del margen de acuerdo con el invento.

Ejemplo 3.

Un reactor de acuerdo con el invento fue estructurado y hecho funcionar del siguiente modo: Este reactor contenía 184 tubos de diámetro interior de 34 mm y 6 m de longitud, que estaban rellenos con catalizador

25
17.4.72.

401998



5 de una granulaci3n de 5 mm. El mismo gas de sntesis que en el Ejemplo 1 fue conducido a travs del reactor con una carga de gas de 1700 m³ en condiciones normales de gas de nueva aportaci3n por cada m³ de catalizador y por hora junto con 8.340 m³ en condiciones normales de gas de circulaci3n por cada m³ y por hora. La presi3n en la c3mara de reacci3n fue mantenida de nuevo en 50 atm3sferas absolutas, y la temperatura en la envolvente de agua se encontraba en 25520. En esta disposici3n se pudieron producir de modo constante 700 kg por hora de metanol a 10 lo largo de varios meses. A la estructuraci3n del reactor, de acuerdo con la ley de f3rmulas de acuerdo con el invento, corresponden los siguientes valores de los factores emp3ricos:

15

$$a_1 = 1,47,$$
$$a_2 = 1,0,$$
$$a_3 = 2,5.$$

Ejemplo 4.

20 El reactor utilizado contenía s3lo un 3nico tubo de acero de 100 mm de di3metro interior y una longitud de 16 m, que estaba relleno con catalizador de una granulaci3n de 12 mm. La presi3n de reacci3n era de 80 atm3sferas absolutas y la temperatura de la envolvente de agua era de 25020. 210 m³ en condiciones normales por hora de gas de nueva aportaci3n con la composici3n del Ejem 25 17.4.72.

401998

22



5 plo 1 fueron conducidos sobre el catalizador juntamente con una cantidad 6,3 veces mayor de gas de circulación. Sin disminución digna de mención se pudieron producir 88 kg por hora de metanol a lo largo de un espacio de tiempo de 11 meses.

A la estructuración de este reactor corresponden los siguientes valores de los factores empíricos de la ley de fórmulas de acuerdo con el invento:

$$a_1 = 2,84,$$

10

$$a_2 = 0,76,$$

$$a_3 = 2,80.$$

15 Por lo tanto, un único tubo de reacción de acuerdo con este Ejemplo tiene por lo tanto mayor rendimiento que el reactor con 188 tubos de acuerdo con el Ejemplo 1.

20 La presente solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 14 de Mayo de 1971, bajo el Nº P 21 23 950.9, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

17.4.72.

22 ABR 1972

401998

REIVINDICACIONES

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

5

10

15

1.- Procedimiento para la preparación de metanol a partir de gases de síntesis que contienen hidrógeno y óxidos de carbono a temperaturas de 230 a 280°C y presiones de 10 hasta 200 atmósferas manométricas, preferiblemente de 20 hasta 80 atmósferas manométricas, convenientemente de 40 hasta 60 atmósferas manométricas, sobre masas de catalizador que contienen cobre, que están dispuestas en forma granulosa en tubos de catalizador, alrededor de los cuales circulan por el exterior medios de refrigeración, convenientemente agua a presión hirviendo, caracterizado porque la densidad de corriente másica \dot{m} del gas de síntesis o de la mezcla de gas de nueva aportación y gas de circulación que penetra en el o en los tubos de catalizador, expresada en $\text{kg/m}^2 \times \text{seg}$, responde a la ecuación

$$\dot{m} = a_1 \cdot \left(\frac{\rho}{a_2}\right)^{0,35} \cdot d^{0,38}$$

20

la altura de capa L (en metros) responde a la ecuación

17.4.72.

22 Dic 1972

401998

$$L = a_2 \cdot \dot{m}$$

y el diámetro interior de tubo D (en mm) responde a la ecuación

$$D \cdot d \cdot \left[9,1 \cdot \left(\frac{a_3}{d} \right)^{1,61} \right] \left\{ 0,61 \cdot \left(\frac{d}{a_3} \right)^{0,12} \right\}$$

en que ρ (en kg/m^3) significa la densidad del gas y d (mm) significa el diámetro del catalizador, y los factores empíricos pueden tener los siguientes valores: a_1 de 1,4 hasta 2,9; a_2 de 0,25 hasta 2,0 y a_3 de 1,4 hasta 5,6.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el diámetro de los granos del catalizador es mayor de 3 mm, preferiblemente de 5 a 12 mm, y en el caso de anillos de catalizador el diámetro es de 10 a 20 mm con espesores de pared de 3 a 6 mm.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque se utilizan granos de catalizador moldeados por compresión para formar esferas o cilindros con una densidad aparente por encima de 1 kg por litro, preferiblemente de 1,5 a 2 kg por litro.

4ª.- Procedimiento para la preparación de metanol.

401998



Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 22 DIC. 1972

P.A.

Alberto de Elizaburu
Per Podes

10

15

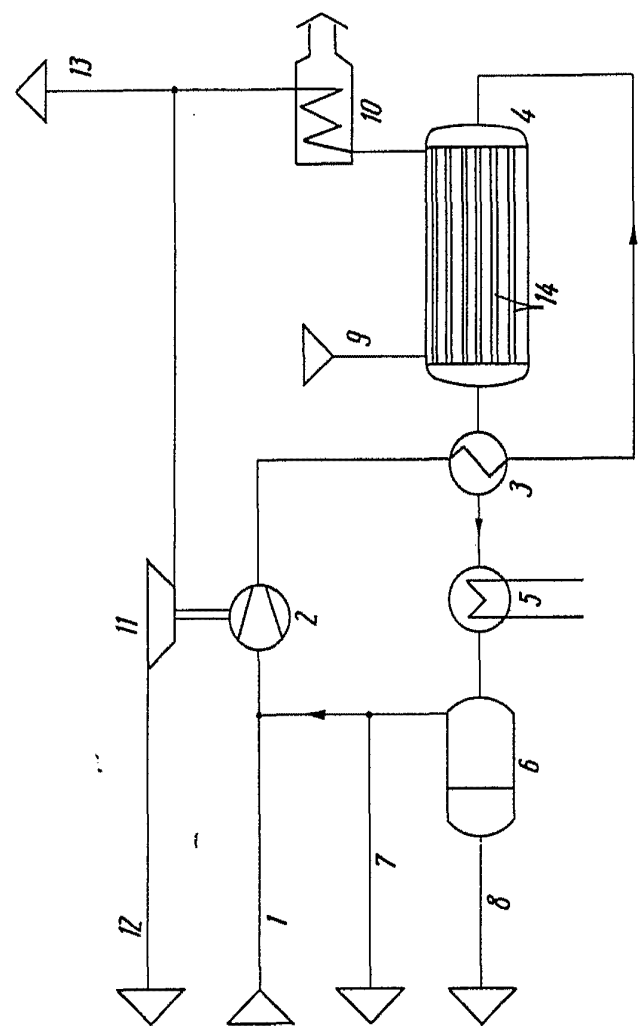
20

25

15-12-72

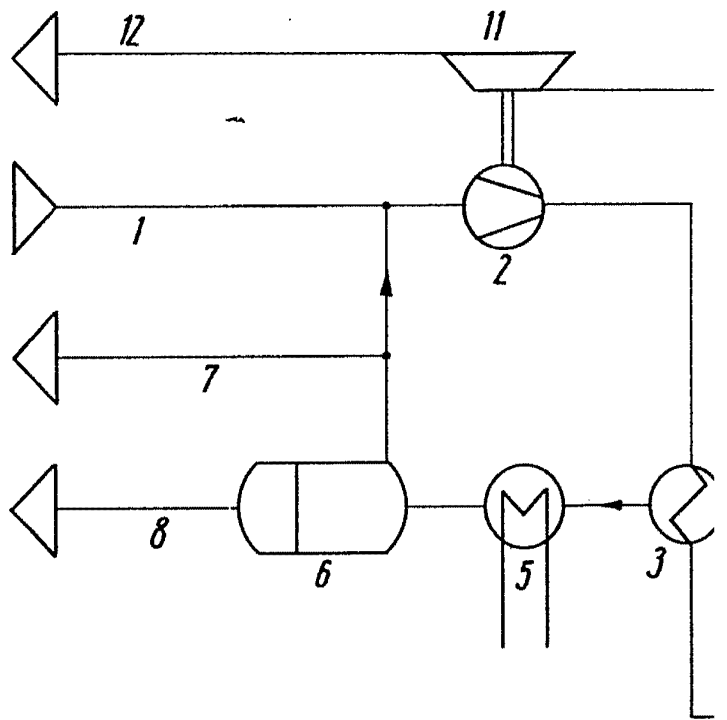
401998

401998



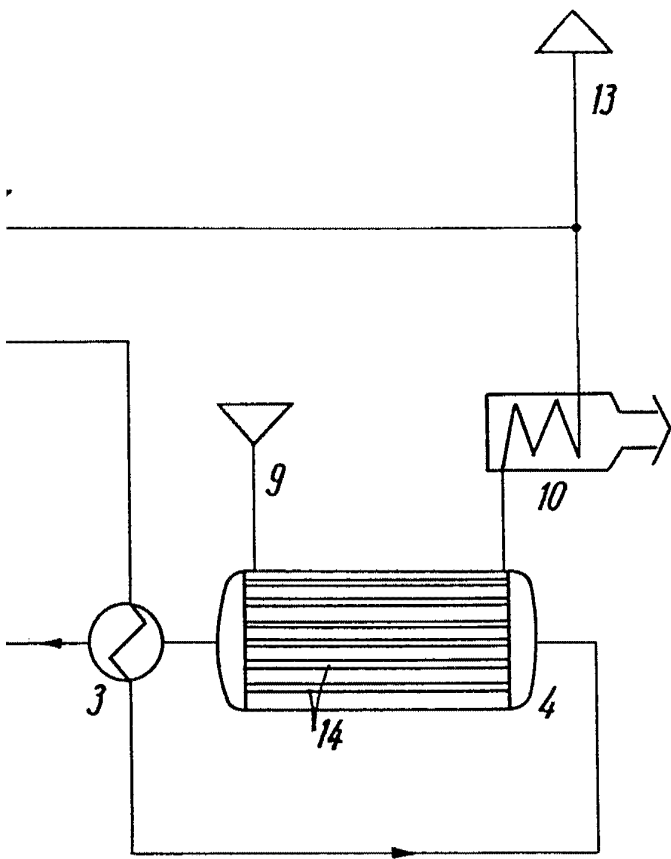
Alberto de Elzaburu
Per Podest.

401998



P. 50007

401998



Alberto de Elzabur
Por Poder