

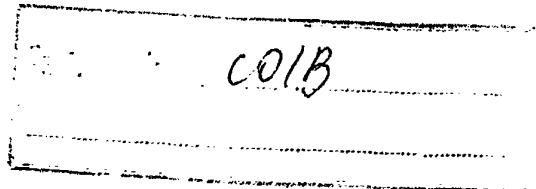
428311

22 AGO 1971



P.- 58.107

OZ 473



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de INVENTA A.G. für Forschung und  
Patentverwertung, Zürich

entidad suiza

establecida en Stampfenbachstrasse 38, Zurich, Suiza

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA REACCION DE MONOXIDO DE  
NITROGENO CON H<sub>2</sub>"

(Clase Internacional CO1b)



22 AGO 1974

La presente invención se refiere a un procedimiento para la reacción de monóxido de nitrógeno con hidrógeno.

5 La reacción de NO con H<sub>2</sub> en solución ácida, en presencia de catalizadores de metales nobles, se lleva a cabo para la preparación de sales de hidroxilamina. La elección de un catalizador adecuado es una condición previa, siendo necesaria, junto a una elevada actividad de reacción, una hidrogenación selectiva del NO para formar hidroxilamina.

10

La realización económica de la reacción para la preparación de sales de hidroxilamina, que sirven, por ejemplo, como productos de partida para la síntesis de caprolactama, importante en la técnica se puede realizar, entre otras formas, en columnas de burbujas. Así, en el caso de emplearse un dispositivo apropiado para la distribución de los gases en el líquido, la generación de una corriente de líquido en dirección contraria a la de las burbujas ascendentes presenta las siguientes ventajas:

15

20

- posibilidad de evacuar el calor de reacción fuera del espacio de reacción por medio de dispositivos de refrigeración de constitución sencilla,
  - aumento del tiempo de permanencia de las burbujas de gas en el espacio de reacción, con la mayor trans-
- 25



ferencia de materia que va unida a ello.

5 En el caso de realización continua de la reacción en una columna de burbujas a contracorriente se establecen grados de conversión insuficientes del NO gaseoso, si se quieren alcanzar rendimientos de espacio - tiempo económicamente aceptables. Por empleo de un circuito de gas se puede aumentar la cantidad de NO reaccionado.

10 Sin embargo, con ello no se pueden alcanzar conversiones completas, puesto que la relación de recirculación, cantidad de gas en circuito : cantidad de gas en fracción de cabezas, no puede aumentarse a voluntad. La razón de ello son los productos secundarios gaseosos formados durante la reacción y, sobre todo, los componentes inertes existentes en los gases empleados en formas de realización industriales, los cuales tienen que ser eliminados como gas de escape y con ello sustraen del sistema NO gaseoso.

15 Se encontró, que en el caso de emplearse una columna de burbujas a contracorriente, al sobre pasarse determinados grados de carga con líquido, con el líquido se retira gas fuera del espacio de reacción. El análisis muestra que este gas ya no contiene prácticamente nada de NO, lo que es sorprendente.

20

25



22

Por consiguiente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la reacción de monóxido de nitrógeno con  $H_2$  en presencia de catalizadores de metales nobles, que están suspendidos en un líquido ácido, con empleo de una columna de burbujas a contracorriente, con circuito de gas, que está caracterizado porque el gas de escape, que hay que retirar del sistema de reacción para la evacuación de los gases inertes introducidos con el NO y con el  $H_2$  y de los formados durante la reacción por reacciones secundarias, es generado por separación de gas desde el medio que circula en contracorriente con las burbujas, después de salida del mismo de la columna de burbujas.

Según una forma de realización preferente, el gas de escape a separar se genera por grados de carga con líquido de  $80 - 350 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hora}$ .

Ventajosamente se retira como gas de escape sólo una parte del gas a separar y se devuelve el resto al circuito de gas.

Aprovechando este estado de cosas, con un aparato según la figura 1, consistente en una columna de burbujas a contracorriente, con circulación de gas, para la hidrogenación catalítica de NO, se establecía un grado de carga con líquido que al menos arrastrara una cantidad de gas correspondiente a los componentes

22 AGO 1974

5 inertes que había que sacar, y después de la separación de gas y del líquido, aquel se retiraba como gas de escape. El gas de escape evacuado, libre de NO, permitía lograr una conversión completa de NO, lo que significa un progreso técnico.

Con un aparato, que es hecho funcionar según el principio descrito, se alcanza el consumo específico más bajo de NO por cantidad de hidroxilamina producida.

10 Junto a este aspecto económicamente favorable, resulta una ventaja adicional del principio descrito en el hecho de que a partir de un proceso en que se hace reaccionar NO con H<sub>2</sub> se puede obtener un gas de escape, que está libre de NO y no debe de ser sometido a ningún tratamiento costoso antes de la evacuación a la atmósfera.

15 En una forma de realización preferente de la invención se procede desdoblado la mezcla de gases en la columna de burbujas a contracorriente, por regulación de la corriente de líquido de forma tal que en el extremo superior de la columna se forma como gas de cabezas una mezcla de H<sub>2</sub> y de gas inerte, con un contenido de NO relativamente alto, y que, conjuntamente con el líquido, en el extremo inferior de la columna de burbujas a contracorriente se forma una mezcla

de gases prácticamente libre de NO,

separando la mezcla de gases retirada por abajo de la suspensión, y dividiendo esta corriente de mezcla de gases en:

5

a) una parte, que se devuelve de nuevo al circuito de gas, y

10

b) en el gas de escape, que está ajustado cuantitativamente de forma tal que son retirados los gases inertes introducidos con los gases de nueva aportación o los formados en reacciones secundarias.

15

El procedimiento según la invención se explicará con ayuda de la figura 1. En la columna de burbujas a contracorriente 4, se genera una corriente de líquido, que se conduce en la dirección de la flecha, desde arriba hacia abajo, después por la conducción 7 al separador de gas 6, y por la conducción 14 y la bomba 5, y de vuelta al extremo superior de la columna de burbujas a contracorriente 4. Una parte del líquido, que juntamente con el catalizador suspendido contiene el producto final deseado (sal de hidroxilamina) y eventualmente producto secundario (tal como sal amónica), se evacúa por la conducción 12 y se sustituye por una cantidad correspondiente de líquido de nueva aportación a través de la conducción 11.

25

Por otra parte, a través de la conducción 3

22 AGO



entra por el extremo inferior de la columna de bur-  
bujas a contracorriente una mezcla de gases que cons-  
ta de NO, H<sub>2</sub> y gases inertes. (Los últimos son in-  
coporados en parte de antemano, tal como nitrógeno,  
5 y en parte se forman durante la reacción, tal como  
gas hilarante). Luego se regula la velocidad de la co-  
rriente de líquido de forma que las burbujas mayores  
suben lentamente y se acumula su contenido en la par-  
te superior de la columna 4, mientras que las burbu-  
10 jas más pequeñas son retenidas por la corriente en la  
parte inferior de la columna o son devueltas a la par-  
te inferior. Sorprendentemente se acumula de esta for-  
ma en la parte inferior de la columna una mezcla de  
gases que está prácticamente libre por completo de mo-  
15 nóxido de nitrógeno, mientras que sube el monóxido  
de nitrógeno propiamente dicho, conjuntamente con una  
parte del hidrógeno y de gas inerte, y, si no ha reac-  
cionado para formar el producto final por causa del  
catalizador suspendido en el líquido, se acumula co-  
20 mo gas de cabezas en la parte superior de la columna,  
juntamente con partes de los demás componentes de la  
mezcla de gases, es decir con una parte del hidrógeno  
y de los gases inertes.

El gas acumulado en la parte inferior de la  
25 columna es arrastrado por la mencionada corriente de

22 AGO 1974

líquido a través de la conducción 7, al separador de gases 6. La construcción del separador de gases se adapta en cada caso a los problemas que se presentan en la práctica, por ejemplo elevada formación de espuma, lo que sucede de forma habitual. En 5 6 se separa el gas del líquido y se conduce por la conducción 8 a la conducción 9. Una parte de este gas (aproximadamente 10 -80 % de la masa) sale la mayor parte a través de una válvula de retención de la presión, por la conducción 10, mientras que el resto fluye por la conducción 9 hacia abajo y después vuelve a la columna de burbujas 4 por la conducción 13, el compresor del circuito de gas 2 y la conducción 3. El grado de carga con líquido se regula de forma que la cantidad de gas separada en el separador de gases 6 sea mayor que la evacuada en 10. 15

El gas de cabezas que tiene un contenido de NO de aproximadamente 5 -15% en volumen, sale por la conducción 15 hacia arriba y es introducido, conjuntamente con el gas que sale de la conducción 9, en el circuito a través de las conducciones 13 y 3. 20

El intercalamiento del ramal de circuito 6 - 8 - 9 es nuevo. Con ello se impide que el gas de cabezas (que contiene NO) pueda llegar al aire libre sin ser utilizado, a través de las conducciones 25

22 AGO



15 - 9 - 10; puesto que en la conducción 9 fluye gas libre de NO desde arriba hacia abajo, impedida la subida del NO. De esta manera, garantizándose plenamente el equilibrio de presión en el sistema, en primer lugar se mejora el rendimiento de NO no reaccionado, y en segundo lugar se evita una contaminación del medio ambiente por NO, lo que significa un progreso técnico digno de mención.

En la parte del circuito de gas 13 - 2 - 3 se toma mezcla de NO/H<sub>2</sub> de nueva aportación, con la pureza técnica habitual, a través de la conducción 1, y se introduce en la columna de burbujas. Cuantitativamente ésta corresponde aproximadamente a las porciones que han reaccionado en el espacio de reacción, más las porciones que han sido retiradas a través de la conducción 10 con el fin de evacuar los componentes de gases inertes.

Las ventajas del principio descrito con respecto a la disposición habitual de una columna de burbujas a contracorriente con circuito de gas, que toma el gas de escape de la parte superior de la columna, se explicarán con ayuda de los siguientes Ejemplos.

En ellos "N" significa "normal", es decir condiciones a 760 torr y 0°C.

22 ABO 1974

Ejemplo 1

En un sistema de aparatos según la Figura 1 se introdujeron cada hora, por la conducción 1, 7,018 Nm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>, 3,793 Nm<sup>3</sup> de NO y 0,789 Nm<sup>3</sup> de gases inertes, conjuntamente con el gas de circuito que entra a través de la conducción 13, por el lado de aspiración del compresor de circuito de gas 2, a través de la conducción 3, en la columna de burbujas a contracorriente 4. Esta última está llena en su mayor parte (4/5 de su altura) con una de las suspensiones de catalizador ácidas conocidas. Esta suspensión, por su parte, circula por la columna de burbujas 4 en la dirección de la flecha, desde arriba hacia abajo, después por la conducción 7 y por el separador de gases 6 ( o por uno de los sistemas de separación de gases habituales) y a través de la conducción 14 y la bomba 5 de vuelta a la columna de burbujas 4. Una parte pequeña, del líquido correspondiente al NO no reaccionado más H<sub>2</sub>, (que contiene producto final) se retira por la conducción 12, añadiéndose una cantidad correspondiente de suspensión de catalizador de nueva aportación, por la conducción 11, al circuito de líquido. La cantidad de esta suspensión de catalizador fue ajustada con la bomba 5, de forma que proporcionó un grado de carga con líquido en la columna de burbujas de 250 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> hora.

22 AGO 1973

5 La cantidad de gas separada de la corriente de líquido en el separador de gases 6 ( $6 \text{ Nm}^3/\text{hora}$ ) se condujo a través de la conducción 8, en su mayor parte a través de las conducciones 9 y 13 al lado de aspiración del compresor de circuito de gas 2, y en su menor parte ( $1,916 \text{ Nm}^3/\text{hora}$ ) se evacuó por la conducción 10 como gas de escape. El gas de escape estaba libre de NO, correspondiendo a un grado de conversión de NO de 100 %.

10

Ejemplo 2 (ejemplo comparativo)

15 En condiciones análogas respecto a las cantidades de gases introducidas y al circuito de líquido, como se ha indicado en el Ejemplo 1, se retiró en un sistema de aparatos según la Figura 1, pero que era hecho funcionar sin separador de gases 6 y sin conducción 8 para la separación de los gases arrastrados, el gas de escape directamente como parte del gas de cabezas (en la conducción 15), a través de la conducción 10, en una cantidad de  $2,691 \text{ Nm}^3/\text{hora}$ .

20

El contenido de NO del gas de escape fue de 11,3 % en volumen, correspondiente a  $0,303 \text{ Nm}^3/\text{hora}$ . El grado de conversión de NO fue de 92 %.

25

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Suiza, el 17 de Julio de 1973, bajo el Nº 10362/73 y el 7 de Agosto de 1973, bajo el Nº

22



10362/73, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

10

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Procedimiento para la reacción de monóxido de nitrógeno con  $H_2$  en presencia de catalizadores de metales nobles, que están suspendidos en un líquido ácido, con empleo de una columna de burbujas a contracorriente con circuito de gas, caracterizado porque el gas de escape que hay que retirar del sistema de reacción para la evacuación de los gases inertes introducidos con el NO y con el  $H_2$  y de los formados durante la reacción por reacciones secundarias, es generado por separación de gas desde el medio que circula en contracorriente con las burbujas, después de la salida del mis-

20

25

8.8.74

22 ASO 1974

mo desde la columna de burbujas.

5 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la mezcla de gases se desdobra en la columna de gases a contracorriente, por regulación de la corriente de líquido, de forma tal que en el extremo superior de la columna se forma, como gas de cabezas, una mezcla de  $H_2$  y de gas inerte con un contenido de NO relativamente elevado, y que en el extremo inferior de la columna de burbujas a contracorriente se forma, conjuntamente con el líquido, una mezcla de gases prácticamente libre de NO; porque se separa de la suspensión la mezcla de gases retirada por abajo y esta corriente de mezcla de gases se divide en: a) una parte, que se devuelve de nuevo al circuito de gas, y b) en el gas de escape, que es ajustado cuantitativamente de forma tal que son retirados los gases inertes introducidos con los gases de nueva aportación o los formados por reacciones secundarias.

10

15

20 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque el gas de escape a separar se obtiene por medio de grados de carga con líquido de  $80 - 350 \text{ m}^3/\text{m}^2$  hora.

25 4ª.- Procedimiento para la reacción de monóxido de nitrógeno con  $H_2$ .

8.8.74

22 AGO 1974

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

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

Madrid, 22 AGO. 1974

P.A.

Alberto de Elzaburu  
Per P.A.  
*Alberto de Elzaburu*

10

15

20

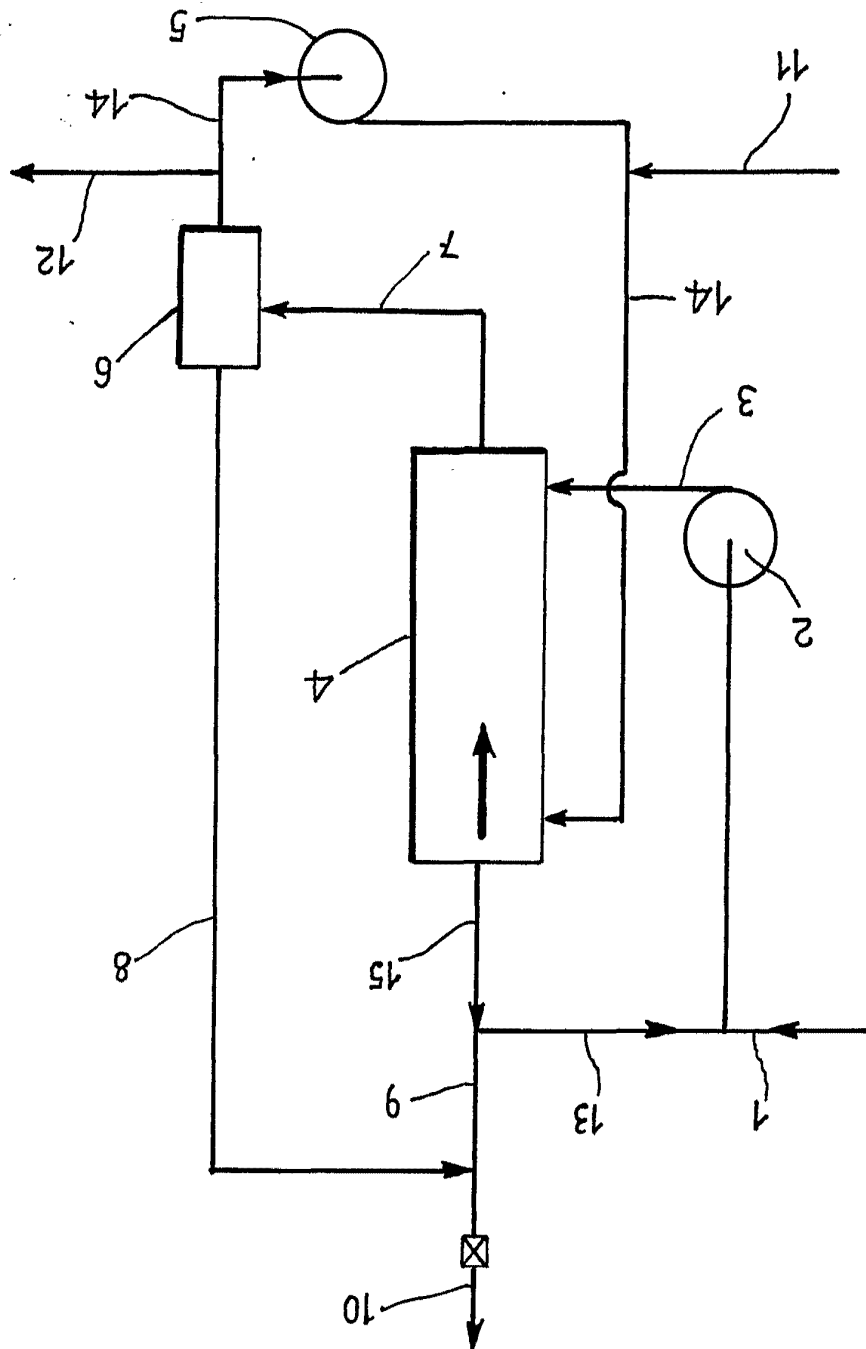
25

*EBL*

8.8.74  
EBL.

Alfredo de Eizaburu  
Porcedos

Fig. 1



HOJA UNICA