

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19	ES	11	NUMERO	449.94	10	A1
21		22	FECHA DE PRESENTACION	25-6-1976		

PATENTE DE INVENCION

P.- 63.215
C-9732-3P

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
590.718	26-6-75	E.U.A.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE COMPUESTOS DE CARBONO OXIGENADOS"		
71 SOLICITANTE (ES)		
UNION CARBIDE CORPORATION		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
270 Park Avenue, Nueva York, Nueva York, 10017, Estados Unidos de America		
72 INVENTOR (ES)		
Jean Bowman Cropley		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		

P.- 63.215

Esta invención se refiere a la producción continua de compuestos carbonados oxigenados, los cuales contienen predominantemente dos átomos de carbono, tales como ácido acético, etanol y/o acetaldehído. Más en particular, esta invención se refiere a la conversión continua por reacción de óxidos de carbono, particularmente CO, con hidrógeno, en compuestos de carbono oxigenados que contienen dos átomos de carbono, en la cual el control de la reacción evita condiciones que serían causa de que la reacción produjera metano, CO₂ y/o carbono, como únicos productos.

Es conocido en la técnica hacer reaccionar CO y H₂ para producir una diversidad de productos. En las solicitudes de EE.UU. en tramitación, S.N. 437.141, presentada el 28 de enero de 1974, y S. N. 541.661, presentada el 16 de enero de 1975, se describen procedimientos para la producción de ácido acético, etanol y/o acetaldehído, que implican hacer reaccionar CO y H₂ en un lecho de catalizador de metal rodio. En la patente de Estados Unidos 3.833.634, concedida el 3 de Septiembre de 1974, es el etilenglicol el producto de la reacción de CO y H₂ en presencia de un complejo de rodio-carbonilo. Es bien conocido que muchos productos hidrocarbonados pueden producirse a partir de la reacción de CO y H₂, sobre un catalizador soportado de metal.

Esta invención es una mejora del procedimiento descrito en la solicitud de patente de EE.UU. S.N. 541.661, y se refiere a la producción continua de compuestos carbonados oxigenados extremadamente valiosos, que contienen 2 átomos de carbono, mediante la reacción de CO y H₂, en presencia de partículas de catalizador soportadas de rodio, en con-

5 diciones que proporcionan una alta conversión de los reac-
cionantes en dichos compuestos carbonados oxigenados y
que reducen al mínimo las fluctuaciones drásticas de
temperatura, que serían causa de que la reacción se des-
plazara únicamente hacia una reacción de metanación o,
además, a la formación de CO_2 y/o carbono. Se describe
aquí la selección de condiciones que hacen óptimo el con-
trol de la reacción de CO y H_2 para dar los compuestos
oxigenados, reduciendo de este modo al mínimo la formación
10 de productos hidrocarbonados, CO_2 y carbono.

De acuerdo con la memoria de la solicitud de patente
de EE.UU. S.N. 541.661, el gas de síntesis que contiene
monóxido de carbono e hidrógeno, se pone en contacto con
un catalizador de metal rodio, en condiciones reactivas
15 de temperatura, presión, composición del gas y velocidad
espacial, correlacionadas de tal modo que favorezcan la
formación de una proporción sustancial de ácido acético,
etanol y/o acetaldehído. La eficacia de la reacción, o
selectividad, para estos compuestos de dos átomos de car-
bono es invariablemente por lo menos aproximadamente 10%
20 y, generalmente, es de más de aproximadamente 25%; en las
condiciones preferidas, ésta excede del 50% y, en condi-
ciones óptimas, ha alcanzado el 90% o más. La selectividad
se define aquí como el porcentaje de átomos de carbono
convertidos desde monóxido de carbono a un compuesto o
25 compuestos especificados, distintos del CO_2 .

La reacción se lleva a cabo en condiciones reactivas
de temperatura, presión, composición del gas y velocidad
espacial, correlacionadas de tal manera que se produzcan
conjuntamente ácido acético, etanol y/o acetaldehído, en
30

una cantidad que sea de por lo menos aproximadamente un 50% en peso, preferiblemente de por lo menos aproximadamente un 75% en peso, de los compuestos de dos y más átomos de carbono obtenidos mediante la reacción. Deseablemente, la reacción se lleva a cabo en estas condiciones correlacionadas, para conseguir eficacias de producto basadas en el consumo de carbono, en exceso del 10% y, frecuentemente, en exceso del 50%. Los ésteres etílicos y los acetatos formados se incluyen como etanol y ácido acético en la determinación de las productividades y selectividades. En condiciones de reacción óptimas y, en particular, para conversiones relativamente bajas, existe una pequeña conversión a hidrocarburos de 3 átomos de carbono y superiores y a hidrocarburos oxigenados, y se puede reducir fácilmente a un mínimo la conversión a metano y metanol. También es posible, mediante variaciones en la composición del catalizador y en las condiciones de reacción, dirigir la selectividad solamente hacia uno de los tres productos, por ejemplo, ácido acético o etanol.

Así, las variables de reacción independientes están correlacionadas, de acuerdo con la invención de la solicitud de patente de EE.UU. S.N. 541.661, de tal manera que favorezcan la formación de una proporción sustancial de los hidrocarburos oxigenados deseados, de dos átomos de carbono (ácido acético, etanol y/o acetaldehído). Esta proporción, expresada como eficacia de la conversión del carbono es, usualmente, de más del 25% y, frecuentemente, excede del 50%.

Esta correlación es una combinación de condiciones que da como resultado el mantenimiento de unas condiciones de

reacción moderadas para limitar, de este modo, la conversión de CO hasta no más de aproximadamente una cuarta parte, preferiblemente, hasta no más de aproximadamente una octava parte. Esto puede conseguirse como se ha indicado aquí, en el caso óptimo, principalmente mediante el control de una combinación de elevada velocidad espacial y temperatura, pero también afectan a la conversión otros factores (por ejemplo, relación H_2/CO , actividad del catalizador, presión, geometría del lecho, etc.). Para conversiones elevadas, se ha observado que se producen con exceso hidrocarburos de número de carbonos más alto e hidrocarburos oxigenados, con una pérdida resultante de eficacia para la conversión en compuestos de dos átomos de carbono.

La reacción es altamente exotérmica, estando gobernados, tanto el equilibrio termodinámico como las velocidades de reacción cinéticas, por la temperatura de reacción. Las temperaturas del lecho de catalizador medias están, generalmente, dentro del margen de aproximadamente 150 a 450°C, pero para conversiones óptimas, las temperaturas del lecho se mantienen dentro del margen de aproximadamente 200 a 400°C, típicamente de aproximadamente 250 a 350°C.

Como se establece en la solicitud de patente de EE.UU. S.N. 541.661, la temperatura de reacción es una importante variable del procedimiento, que afecta no solamente a la productividad total, sino también a la selectividad para uno o más de los productos deseados de dos átomos de carbono. En márgenes de temperatura relativamente estrechos, como por ejemplo de 10 ó 20°C, un aumento de temperatura puede aumentar algo la conversión total del gas de síntesis, tendiendo a aumentar la eficacia de la producción de etanol

5 y a disminuir la eficacia de la producción de ácido acético y de acetaldehído. Al mismo tiempo, sin embargo, las temperaturas más altas favorecen la producción de metano y, aparentemente, la producción de metano aumenta mucho más rápidamente a temperaturas más altas, de lo que lo hacen las conversiones en los productos de dos átomos de carbono más deseables. Así, para un catalizador dado y manteniendo constantes todas las demás variables, la temperatura óptima dependerá más del producto y de la economía del procedimiento, que de consideraciones termodinámicas o cinéticas, tendiendo las temperaturas más altas a aumentar la producción de productos oxigenados, pero a aumentar desproporcionadamente la producción simultánea de metano.

10
15 En las exposiciones anteriores, las temperaturas indicadas se expresan como temperaturas del lecho de reacción promedio o medias. Debido a la naturaleza altamente exotérmica de la reacción, es deseable que la temperatura sea controlada de manera que no se produzca una metanación disparada, en la cual la formación de metano aumenta con la temperatura más alta, y la exotermicidad resultante aumenta adicionalmente la temperatura.

20
25 La presión en la zona de reacción está, deseablemente, dentro del margen de aproximadamente 1,05 kg/cm² manométricos a aproximadamente 700 kg/cm² manométricos, económicamente dentro del margen de aproximadamente 21 a 350 kg/cm² manométricos. Las presiones de la zona de reacción más altas aumentan el peso total de producto obtenido por unidad de tiempo y mejoran igualmente la selectividad para
30 los compuestos de dos átomos de carbono.

De acuerdo con la solicitud de patente de EE.UU. S.N. 541.661, la relación de hidrógeno a monóxido de carbono en el gas de síntesis puede variar ampliamente. Normalmente, la relación molar del hidrógeno a monóxido de carbono está dentro del margen de 20:1 a 1:20 o, preferiblemente, dentro del margen de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:5. En la mayor parte del trabajo experimental reseñado, la relación molar de hidrógeno a monóxido de carbono es algo menor de 1:1. El aumento de la relación tiende a aumentar la velocidad total de reacción, algunas veces muy significativamente, y tiene un efecto pequeño y favorable sobre la obtención de productos de dos átomos de carbono, pero, concurrentemente aumenta la selectividad para el metano. El aumento de la relación de hidrógeno a monóxido de carbono favorece también la formación de productos más altamente reducidos, es decir, etanol, en lugar de acetaldehído o ácido acético.

Hay varios problemas que pueden surgir en la práctica del procedimiento de dichas solicitudes en tramitación. Debido a que la reacción es exotérmica y a que el catalizador es sólido, la temperatura de la reacción puede aumentar rápidamente, a menos que se tenga cuidado de evitar esto. Cuando la temperatura de la reacción resulta demasiado alta, los productos de reacción principales, como se ha indicado anteriormente, son el metano, el carbono y/o el dióxido de carbono. Sin embargo, si el modo escogido para el control de la temperatura da como resultado un aumento de la temperatura de la reacción sin un aumento compensador de la aptitud para eliminar el calor de reacción, la reacción se disparará, con los efectos perjudiciales anterior-

mente mencionados.

Se describe aquí un procedimiento mejorado para producir compuestos de carbono oxigenados, que contienen dos átomos de carbono, mediante el cual se consigue una regulación de la temperatura para evitar que la reacción se dispare. Se describe, también, un procedimiento para producir tales compuestos de carbono oxigenados, en el que están interrelacionados una diversidad de factores del tratamiento, incluyendo una alta conversión de la mezcla gaseosa de CO y H₂ en dichos compuestos y la evitación del envenenamiento del catalizador con tales compuestos.

Esta invención implica un procedimiento continuo de producir compuestos de carbono oxigenados que contienen dos átomos de carbono, tales como ácido acético, etanol y/o acetaldehído. Este se consigue mediante la circulación, en una zona de reacción, de una mezcla gaseosa de CO e hidrógeno, alrededor de partículas de catalizador sólidas de rodio, combinadas con un soporte en partículas. Las características esenciales del procedimiento incluyen:

(a) controlar la temperatura de la zona de reacción mediante enfriamiento por transferencia directa o indirecta de calor;

(b) utilizar partículas que contienen catalizador, que tienen un tamaño de partícula número medio de aproximadamente 0,01 micras a aproximadamente 1,27 cm (centímetros);

(c) mantener la temperatura y la presión de la zona de reacción entre aproximadamente 200°C y aproximadamente 400°C y entre aproximadamente 7 kg por cm² absolutos y aproximadamente 700 kg por cm² absolutos;

(d) definir la diferencia de temperatura entre el ca-

talizador y el refrigerante de transferencia de calor, por la ecuación:

$$(1) \quad \Delta T_{oa} = \Delta T_{cg} \left[1 + M(1-\epsilon) \frac{d_t}{d_p} \left(1 + \frac{h_{gw}\theta}{k} \right) + \frac{h_{gw}}{h_{wc}} \right]$$

5 en la que ΔT_{oa} es la diferencia de temperatura global calculada entre el catalizador y el refrigerante; ΔT_{cg} es igual a $\frac{Q_r}{h_{loc}a}$, en la cual Q_r es el calor total de reacción en calorías/ horas/cm³ del lecho de catalizador, h_{loc} es el coeficiente de transferencia de calor entre el catalizador y la mezcla gaseosa, medido en calorías/hora/cm²/°C; a es los centímetros cuadrados de superficie exterior de la partícula del catalizador por cm³ de lecho de catalizador; M es 0 cuando la temperatura se regula por enfriamiento directo y 1,5 cuando la temperatura se controla por enfriamiento indirecto; d_t es el diámetro en centímetros de la sección transversal de la zona de reacción, determinado en dirección perpendicular a la circulación de dicha mezcla de gases; d_p es el tamaño de partículas del catalizador en unidades métricas; ϵ es la fracción de vacío del lecho de catalizador determinada por la ecuación $1 - \frac{R_B}{R_p}$ en la que R_B es el peso de partículas de catalizador en la zona de reacción, dividido por su volumen, y R_p es el peso de una sola partícula de catalizador dividida por su volumen; h_{gw} es igual a h_{loc} ; θ es el espesor del confinamiento alrededor de la zona de reacción; k es la conductividad térmica de dicho confinamiento determinada en calorías por horas-centímetro-°C; h_{wc} es el coeficiente de transferencia de calor entre el recinto o confinamiento y el refrigerante para el enfriamiento indirecto; y

30 (e) mantener ΔT_{oa} en el valor de $\frac{T}{C(1-CONV)}$ o inferior, en la que T es la temperatura de la zona de reac-

ción en $2K$, C es un número comprendido entre aproximadamente 7 y aproximadamente 40, y $CONV$ es la conversión parcial de la mezcla gaseosa en cualquier otro producto.

5 Relacionado con las características anteriores de este procedimiento de la invención está el hecho de que por lo menos aproximadamente el 3% en moles de la mezcla gaseosa sea convertida en dichos compuestos de carbono oxigenados y que las partículas de catalizador se mantengan esencialmente libres de depósitos líquidos de tales com-
10 puestos.

El procedimiento de esta invención se refiere a la producción continua de los compuestos oxigenados que contienen dos átomos de carbono, en un reactor en el que se elimina calor de la reacción exotérmica, bien sea por me-
15 dios de transferencia de calor directos o indirectos. En el caso ideal de la transferencia de calor directa, se suministra a la zona de reacción un medio refrigerante, tal como la mezcla gaseosa reaccionante, a una temperatura suficientemente baja para retirar calor exotérmico de la
20 reacción y para mantener unas condiciones de temperatura estables en la zona de reacción. En el caso ideal de transferencia de calor indirecta, el refrigerante rodea el confinamiento de la zona de reacción, por ejemplo, la pared o paredes de la zona de reacción, para eliminar calor de ella,
25 a fin de mantener las mismas condiciones de temperatura.

Se ha determinado que cuando la diferencia de temperatura global entre el catalizador y tales refrigerantes (donde dicha diferencia de temperatura se denomina ΔT_{ca}) es igual o inferior a (\leq) la relación $\frac{T}{C(1-CONV)}$, en
30 la que T es la temperatura de la zona de

reacción en ΔK , C es un número comprendido entre aproximadamente 7 y aproximadamente 40 y "CONV" es la conversión parcial de la mezcla gaseosa en cualquier otro producto (por ejemplo, CO_2 , CH_4 , C , ácido acético, etanol, acetaldehído y metanol), la reacción es estable. Sin embargo, cuando ΔT_{oa} es mayor de $\frac{T}{C(1-CONV)}$, la reacción se disparará, es decir, el aumento de temperatura en la reacción será tan elevado que eventualmente los únicos productos de la reacción serán CO_2 , metano y/o carbono, y no se formarán los compuestos deseados de carbono oxigenados.

El control de T_{oa} para mantenerla dentro de los límites deseados anteriores, es decir en un valor igual o inferior a $\frac{T}{C(1-CONV)}$, puede conseguirse mediante varias técnicas.

Por ejemplo, la eliminación de calor desde un reactor de lecho fijo puede efectuarse bien sea directamente mediante la invención de gas reaccionante a una temperatura inferior a la temperatura de reacción en el punto de inyección, o, indirectamente, mediante contacto del gas caliente con una pared enfriadora, que, a su vez, es enfriada por contacto con un medio de transferencia de calor, tal como DowthermTM. Un tercer método es, en cierto modo, un híbrido entre los modos de operación directo e indirecto. En este método, el reactor consiste en lechos múltiples de catalizador, separados por cambiadores de calor. La totalidad del gas fluye a través de cada lecho y absorbe calor a medida que pasa a través de él, aumentando la temperatura del gas a medida que lo hace. El gas es enfriado por los cambiadores de calor entre los lechos; éstos transfieren el calor desde el gas caliente, bien sea a un medio de

transferencia de calor como el DowthermTM, o al gas reaccionante de entrada, el cual es precalentado de este modo.

Este último caso híbrido es un caso especial del método directo (enfriado por gas), debido a que el calor no es eliminado del lecho por transferencia indirecta a través de una pared de recipiente o de conducto, como en el caso del ejemplo enfriado indirectamente.

El reactor enfriado indirectamente comprende típicamente varios tubos que contienen el catalizador, dispuestos en una configuración paralela y compacta, y separados y soportados mediante tabiques divisorios adecuados, a través de los cuales sobresalen los extremos de los tubos en una fracción de 1 centímetro (cm). Este "haz" de tubos está, por ejemplo, insertado en un recipiente cilíndrico de longitud y diámetro adecuados para rodear por completo el haz de tubos. Los extremos del recipiente o "envolvente" cilíndrico pueden estar equipados con terminadores abovedados, los cuales, a su vez están equipados con tubos de entrada y salida de gas, de tal modo que el gas entre en el reactor en una dirección paralela a los tubos.

El espacio entre los tubos contiene un refrigerante líquido, tal como agua, queroseno o flúidos de transferencia de calor de marca, tal como DowthermTM. El refrigerante es bombeado de modo continuo por fuera de los tubos, a través del "lado de la envolvente" del reactor, desde un tubo de entrada de que va equipada la pared lateral del recipiente cilíndrico cerca de un extremo, y sale por un tubo similar de que va equipado el extremo opuesto del recipiente en su pared lateral. En diseños particulares, se pueden disponer deflectores dentro del reactor, para diri-

gir el flujo del refrigerante. En este caso, los tubos del catalizador atraviesan y pasan completamente a través de la totalidad de los deflectores internos.

5 Dependiendo de la aplicación, la dirección general del flujo del refrigerante puede ser en la misma dirección que la del gas o en dirección opuesta. Es deseable que la velocidad lineal del refrigerante sea mantenida lo más alta que sea practicable, para aumentar la eficacia de la transferencia de calor.

10 Durante el funcionamiento, los gases reaccionantes entran en el reactor a través del terminador del extremo de entrada, se dividen y circulan por los tubos de catalizador paralelos, en donde se lleva a cabo la reacción. El calor de reacción se transfiere desde el catalizador
15 al gas circulante y, desde allí, a la pared del tubo y, a través de la pared del tubo al refrigerante. El refrigerante circula por el reactor de la manera descrita anteriormente y sale a través del tubo de salida del refrigerante.

20 El reactor enfriado directamente cuenta con la capacidad calorífica del gas que circula por él para absorber y llevarse el calor de reacción. El reactor comprenderá, usualmente, un solo recipiente grande, que contiene el catalizador y a través del cual circula el gas.

25 La disposición de los deflectores y/o soportes de catalizador necesarios dentro del reactor, depende de su diseño real y del modo de funcionamiento utilizado para mantener la temperatura del gas dentro de los límites deseados. Hay varias de tales disposiciones que son típicas.
30

5 En uno de tales tipos de reactor, el catalizador está
dispuesto dentro del reactor en varios lechos poco profun-
dos, uno encima del otro, disponiéndose los medios neces-
arios para que sea inyectado gas de enfriamiento adicional
entre los lechos, para enfriar así la corriente de gas
principal. El número de tales lechos depende del grado de
aumento de temperatura a lo largo de la trayectoria de cir-
culación del gas, que pueda mantenerse sin un efecto per-
judicial sobre los rendimientos y selectividades del pro-
10 ducto. Así, el perfil de temperatura a través del reactor
en la dirección de circulación del gas, asumirá un modelo
"en diente de sierra", ya que el gas es calentado sucesi-
vamente por la reacción y enfriado por el gas frío inyec-
tado.

15 En otra configuración, varias filas de tubos rociadores
de gas están instalados en una configuración plana perpen-
dicular al eje longitudinal del reactor, y el catalizador
llena el resto del recipiente, sin estar físicamente sepa-
rado en múltiples lechos de poca profundidad. La operación
20 de funcionamiento del reactor es la misma que en la ilustra-
ción precedente.

25 En una tercera ilustración, los lechos de catalizador
poco profundos del interior del reactor, están separados
por cambiadores de calor de tubos múltiples. El gas de
alimentación frío circula por el lado de la envolvente de
los cambiadores de calor, de donde absorbe el calor de reac-
ción precedente del gas que sale de los lechos de cataliza-
dor y que circula a través de los tubos del cambiador de
calor. Esta configuración adolece de la desventaja de que
30 un punto caliente en cualquiera de los lechos de catalizador

poco profundos, precalentará el gas que entra hasta temperaturas todavía más altas, creando así una situación en la que esta "retroalimentación térmica" puede provocar un funcionamiento inestable y la posibilidad de que la reacción se dispare.

La transferencia de calor entre el gas circulante y la partícula de catalizador depende de los siguientes factores:

a. Diferencia de temperatura entre la superficie exterior de las partículas de catalizador y el gas.

b. Relación de la superficie externa de la partícula de catalizador al volumen del lecho de catalizador.

c. Velocidad másica del gas, expresada en términos de masa de gas por unidad de área de la sección transversal del lecho de catalizador.

d. Propiedades físicas del gas, y

e. Forma de las partículas de catalizador propiamente dichas.

La relación entre estos factores ha sido estudiada por diversos investigadores, existiendo una referencia resumida útil en la obra Mass transport Phenomena, de R. B. Bird, W. E. Stewart, y E. N. Lightfoot, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1960. De esta fuente proviene el siguiente desarrollo del coeficiente de transferencia de calor.

El número de Reynolds para un gas que circula en un lecho de catalizador fijo, viene dado por

$$(2) \quad Re = G/au\phi$$

en la que G es la velocidad másica del gas en gramos de gas /hora/cm² de sección transversal del lecho de catalizador, a es el área superficial de la partícula sólida por unidad

de volumen de lecho en centímetros recíprocos, μ es la viscosidad del gas en unidades compatibles, y ϕ es un factor de la forma geométrica, que se define como 1,0 para las esferas, 0,91 para los cilindros y otros valores para otras configuraciones.

El número de Reynolds se utiliza para definir un factor " j_H ", que se utiliza subsiguientemente para el cálculo del coeficiente de transferencia de calor local (es decir, del catalizador al gas), h_{loc} :

$$(3) \quad j_H = 0,91 Re^{-0,51 \phi} \text{ para } Re \text{ menor de } 50$$

$$j_H = 0,61 Re^{-0,41 \phi} \text{ para } Re \text{ igual o mayor de } 50$$

$$(4) \quad h_{loc} = j_H C_p (Pr)^{-0,67 G}$$

donde h_{loc} está expresado en unidades de calorías/hora/cm²/°C.

C_p es la capacidad calorífica del gas en masa, en calorías/gramo/°C y Pr es el número de Prandtl para el gas.

El número de Prandtl, para la mayoría de los gases, está entre aproximadamente 0,6 y 0,9 y varía muy poco con la temperatura o con la presión. Se puede utilizar un valor medio de 0,8 con poco error, en todos los casos normales.

El coeficiente de transferencia de calor así calculado representa la resistencia a la transferencia de calor entre el gas circulante y las superficies exteriores del catalizador. Está relacionado con la diferencia de temperatura, por la relación

(5)

$$\frac{Q_r}{h_{loc} a}$$

definida anteriormente.

El tamaño de la partícula de catalizador tiene, desde

luego, una influencia directa sobre la relación de superficie de lecho de catalizador a volumen (el término "a" del análisis anterior). En general, las partículas de catalizador más pequeñas dan lugar a coeficientes de transferencia de calor más altos y a ΔT más bajas. El aumento de la velocidad másica tiene el mismo efecto.

En este momento, es conveniente considerar el impacto de esta diferencia de temperatura sobre la estabilidad térmica del reactor, con el fin de determinar su importancia. Como se ha indicado aquí, existe una ΔT global máxima permisible entre la superficie de partículas del catalizador y el sumidero de calor, que será el gas propiamente dicho para un reactor enfriado directamente, y el Dowtherm u otro refrigerante para el caso indirecto.

El criterio sencillo más importante para un funcionamiento estable de un reactor catalítico puede establecerse de esta manera para reacciones exotérmicas:

La pendiente de la curva de generación de calor frente a la temperatura de reacción debe ser inferior a la de la curva de eliminación de calor frente a la temperatura de reacción. Dicho de manera diferente, un aumento de la distancia entre la fuente de calor (la reacción) y el sumidero de calor (el gas o el refrigerante) debe aumentar las capacidades de eliminación de calor del sistema en un mayor grado de lo que hace aumentar las capacidades de generación de calor.

Para una sola reacción de primer orden, puede demostrarse que existe una máxima permisible para un funcionamiento estable, que viene definida por

$$(6) \quad \Delta T_{\max} = \frac{RT^2}{E_a} \frac{1}{1 - \text{CONV}}$$

5 en la que T es una temperatura de reacción, R es la constante de los gases (1,987 calorías/g-mol/°C), E_a es la energía de activación aparente para la reacción en calorías/g-mol, y CONV es la conversión parcial del gas. En esta ecuación (6), RT^2/E_a es igual a C mencionada anteriormente. Es evidente el impacto del término conversión si se reconoce que para una conversión completa, la diferencia de temperatura permisible es infinita, debido a que no existe posibilidad de que la reacción se dispare.

10 Aunque el criterio anterior no es exacto para las reacciones distintas de las de primer orden, es suficientemente próximo al valor correcto para otros tipos de reacción, para que pueda ser utilizado eficazmente.

15 Aunque las energías de activación de las reacciones consideradas no se conocen y varían en cualquier caso de un catalizador a otro, es cierto en general, que para muchas reacciones de interés industrial es válida la siguiente relación aproximada:

$$(7) \quad \frac{E_a}{RT} = 20$$

20 por lo que el criterio de estabilidad se reduce a (para una conversión baja)

$$(8) \quad \Delta T_{\max} = T/20.$$

25 Por lo tanto, se ve que para una temperatura de reacción media de 350°C (623°K), la diferencia de temperatura máxima permisible entre la superficie del catalizador y el sumidero de calor, ha de ser del orden de 30°C. Normalmente, se aplica un factor de seguridad a este número, para responder de diferencias de velocidad de reacción en diferentes partes del lecho de catalizador, siendo un límite deseable del orden de 20°C. Evidentemente, los cálculos del diseño real

30

deben considerar la energía de activación real si no es absolutamente imposible, pero incluso a las temperaturas más bajas anticipadas para este procedimiento, del orden de 200°C, el criterio aproximado deja lugar para la seguridad, si se utilizan los 20°C como la diferencia de temperatura máxima. En lo que sigue se utilizarán los 20°C.

Para los fines de este análisis, se utiliza como reactor prototipo, el reactor convencional de envolvente y tubo, y se desarrolla la relación entre el diámetro de partícula del catalizador, el diámetro del tubo, la longitud del tubo, la velocidad espacial y la velocidad másica. En este contexto, es necesario definir la relación entre la velocidad másica y la velocidad espacial. La primera determina las características de transferencia de calor del sistema, y la última el grado de conversión para una productividad dada. La velocidad másica se define como

$$(9) \quad G = W/A \text{ g/hr/cm}^2 \text{ de sección transversal del lecho}$$

En lo que antecede, W es el peso del gas que circula, en gramos/hora, y A es el área de la sección transversal del lecho medida en dirección perpendicular a la circulación del gas. La velocidad espacial se define como

$$(10) \quad SV = \frac{22\,400W}{(MW)(L)(A)} \text{ cm}^3 \text{ normales/cm}^3 \text{ de lecho de catalizador, donde MW es el peso molecular del gas y L es la longitud del lecho.}$$

Por lo tanto,

$$(11) \quad SV = \frac{22\,400G}{(MW)(L)}$$

Por lo tanto, se pueden especificar dos de las tres cantidades siguientes: velocidad espacial, velocidad másica o

longitud de lecho, pero no las tres.

Para el convertidor enfriado indirectamente, la diferencia de temperatura global para los fines tanto de la transferencia de calor como de la estabilidad térmica, es la suma de varias diferencias individuales:

$$(12) \quad \Delta T_{oa} = \Delta T_{cg} + \Delta T_{gw} + \Delta T_w = \Delta T_{wc}$$

en la que ΔT_{oa} es la diferencia de temperatura global
 ΔT_{cg} es la diferencia de temperatura entre catalizador y gas

ΔT_{gw} es la diferencia de temperatura entre gas y pared

ΔT_w es la diferencia de temperatura entre el interior y la pared del reactor (a través del metal)

ΔT_{wc} es la diferencia de temperatura entre la pared del reactor y el DowthermTH u otro refrigerante.

Las diferencias de temperatura individuales enumeradas anteriormente, son todas deseables en términos de la ΔT_{cg} , la relación del diámetro del reactor al diámetro de la partícula de catalizador d_t/d_p , los coeficientes de transferencia de calor en la pared del reactor, la conductividad térmica del metal de la pared y su espesor.

Suponiendo que el coeficiente de transferencia de calor interior en la pared del reactor es el mismo que el que rige entre el gas y la partícula de catalizador, la experiencia ha demostrado que ésta es una suposición válida, y suponiendo que el nivel de turbulencia en la pared es con mucho el mismo que el existente en la zona adyacente al catalizador, se puede demostrar que :

$$(13) \quad \Delta T_{gw} = 1.5(1-\epsilon) \cdot \frac{d_t}{d_p} \cdot \Delta T_{cg}$$

en la que d_t , d_p y ϵ son como se han definido anteriormente

$$(14) \quad \Delta T_w = \frac{h_{gw}}{k/\theta} \cdot \Delta T_{gm}$$

$$(15) \Delta T_{wc} = \frac{h_{gw} \cdot \Delta T_{gw}}{h_{wc}}$$

donde K es la conductividad térmica y T es el espesor de pared.

5 De aquí que reuniendo y combinando términos, la diferencia de temperatura global viene dada por

$$(16) \Delta T_{oa} = \Delta T_{cg} \left[1 + 1.5(1-e) \frac{d_t}{d_p} \left(1 + \frac{h_{gw} \theta}{K} + \frac{h_{gw}}{h_{wc}} \right) \right]$$

10 En un ejemplo típico, d_t/d_p podría ser 5, $e = 0,5$ $h_{gw} \theta/K$ del orden de 0,25 y h_{gw}/h_{wc} del orden de 0,5. La diferencia de temperatura global en este caso sería :

$$\Delta T_{oa} = \Delta T_{cg} \left[1 + 1,5(0.5) (5) (1 + 0,25 + 0,5) \right] = 7,56 \Delta T_{cg}$$

15 Si fuera aplicable la diferencia de temperatura máxima de 20°C para un funcionamiento estable, la diferencia previsible entre el catalizador y el gas sería por lo tanto de 20/7,56 o de 2,65°C. Es evidente que los factores de control en este cálculo son la relación del diámetro del reactor al diámetro de la partícula y la ΔT_{cg} , expuestos anteriormente.

20

Si son necesarias partículas de catalizador muy pequeñas por razones de eliminación de calor desde el catalizador o para reducir a un mínimo la importancia de la difusión por los poros internos, se tiene evidentemente la elección de utilizar reactores de diámetro pequeño o elevadas velocidades másicas, para mantener la diferencia de temperatura global dentro de límites.

25

En este punto, un ejemplo aclarará estas relaciones. Considérense las siguientes condiciones de procedimiento:

30 Suposiciones

Productividad :	0,48 g/cm ³ /hora de etanol para 80% de eficacia (el resto metano)
Carga térmica :	890 calorías/cm ³ -hora
Velocidad másica :	3.906 gramos/hora - cm ²
5 Catalizador :	esferas de 0,4763 cm
Reactor tubular :	Longitud 762 cm, diámetro interior 2,54 cm (ID), diámetro exterior 3,81 cm (OD)
Conductividad térmica	140,59 calorías/cm ² /hora/ (°C/cm)
10 Coeficiente de transferencia de calor en el lado de la envolvente	108,5 calorías/hora/°C/cm ²

De la relación desarrollada anteriormente, el coeficiente de transferencia de calor del lado del gas es de aproximadamente 81,39 calorías/hora/°C/cm², y la diferencia de temperatura de catalizador a gas se predice que es de 1,8°C. Suponiendo además que la fracción vacía es de 0,5 que la relación entre el diámetro del tubo y el del catalizador es de 5,33, que el término de espesor de la pared del tubo es de 0,367, y que la relación entre el coeficiente de transferencia de calor del lado del gas y el del lado del refrigerante es de 0,75, entonces la diferencia de temperatura global es:

$$\Delta T_{oa} = 1,8 (1 + 1,5(0,5) (16/3) + 0,367 + 0,75) = 18,09°C$$

25 Por lo tanto, la conclusión sería que tal reactor sería térmicamente estable y factible; aunque podría no ser el óptimo económico.

30 Si, en lugar de una partícula de catalizador de 0,4763 cm, se elige una partícula de 0,1588 cm, el coeficiente de transferencia de calor del lado del gas habría aumentado a

130,22 y la diferencia de temperatura entre el catalizador y el gas sería solamente de aproximadamente 0,5°C, pero la relación de diámetros habría aumentado a 16. En este caso, la diferencia de temperatura global sería:

$$\Delta T_{oa} = 0,4 \cdot 1 + (12) (1 + 0,59 + 1,2) = 13,8^{\circ}\text{C}$$

Se ve la mejora como resultado del cambio y el reactor sería todavía factible. Sin embargo, la caída de presión a través del reactor es aproximadamente inversamente proporcional al tamaño de partícula y, por lo tanto, sería de una magnitud casi tres veces mayor.

Para evadir el problema de la caída de presión, podría reducirse la velocidad másica (la caída de presión es proporcional al cubo de la velocidad másica, si la velocidad espacial se mantiene constante). Por lo tanto, con el fin de conseguir la misma caída de presión, la velocidad másica se reducirá desde 3906 a 2709. El coeficiente de transferencia de calor del lado del gas es de aproximadamente 103, 1 calorías/hora/cm²/°C, y la diferencia de temperatura del catalizador al gas es ahora de aproximadamente 0,5°C. La diferencia de temperatura global es ahora:

$$\Delta T_{oa} = 0,50 \cdot 1 + (12) (1 + 0,465 + 0,95) = 15,0^{\circ}\text{C}$$

Por lo tanto, se ha obtenido alguna mejora de la diferencia de temperatura global de 18°C, disminuyendo el tamaño de partícula del catalizador, sin detrimento de la caída de presión. La mejora global no es tan grande como la existente entre el catalizador y el gas, debido al efecto compensador perjudicial de la relación de diámetro del tubo al diámetro de partícula. Sin embargo, la mejora es característica de la variación simultánea del tamaño de partícula y de la velocidad másica.

Utilizando de nuevo la ecuación (16), se puede determinar fácilmente el efecto del diámetro del tubo sobre la diferencia de temperatura global. Volviendo al caso básico, que implica una velocidad másica de 3906 y una partícula de catalizador de 0,4763 cm, pero utilizando un diámetro de tubo de 3,81 cm en lugar del tubo de 2,54 cm supuesto anteriormente, resulta lo siguiente:

$$\Delta T_{oa} = 1,8 (1 + 1,5(0,5) (1,5) (5,33) (1 + 0,367 + 0,75)) = 24,74^{\circ}\text{C}$$

La variación de un diámetro de tubo de 2,54 cm a un diámetro de tubo de 3,81 cm, aumentó la diferencia de temperatura global desde 18°C hasta casi 25°C. Además, la relación d_t/d_p ha sido aumentada desde 5,33 a 8,0.

Seguidamente, considerando el efecto de estos análisis sobre la longitud del tubo necesaria para obtener una velocidad espacial estipulada, la cual a su vez controla el nivel de conversión en el reactor, supone que el catalizador produce etanol con una productividad de 0,48 g/hora/cm³, para una eficacia global del 80%. En este caso, se necesitarán 7,5 moles de gas de síntesis por cada mol de etanol producido. Si la conversión requerida es, por ejemplo, del 12%, los moles totales de gas de síntesis requeridos serán:

$$\text{Moles de gas de síntesis} = \frac{30 \times 7,5}{46 \cdot 0,12} = 40,76$$

y la velocidad espacial requerida (SV) será de 22.400 (40,76), es decir, 14.633 cm³ normales/hora/cm³.

La profundidad requerida del lecho de catalizador para cada uno de los casos anteriores, puede calcularse fácilmente a partir de la ecuación (11), utilizando un peso molecular del gas de 10,7; este último número es el peso molecular medio de una mezcla consistente en 2 moles de CO y 4 moles de hidrógeno. Por lo tanto, para el caso básico citado

primeramente en el Ejemplo

$$(17) \quad SV = \frac{22400G}{(MW) (L)}, \quad L_{req} = \frac{22400G}{(MW) (SV)} = \frac{(22400) (3906)}{(10,7) (14633)}$$

$$\text{y } L_{req} = 559 \text{ cm}$$

Para calcular la caída de presión asociada a cada uno de estos casos, una relación aproximada muy útil es

$$(18) \quad P = \frac{1,97 (10^{-9}) G^2 L}{g d_p}$$

donde g es la densidad del gas, gramos/cm³ y d_p es el diámetro de partícula, cm.

El caso límite peor será para presiones relativamente bajas, tales como de 35 kg/cm²: para 325°C, por ejemplo, y para un peso molecular de 10,7, la densidad del gas será de 0,0077 gramos/cm³, y las caídas de presión para los casos citados anteriormente, pueden ser calculadas. Después de efectuar cálculos similares para cada uno de los casos de los ejemplos, se pueden resumir, finalmente, los resultados para cada uno de ellos, para una velocidad espacial de 14.633:

Tabla I

Tamaño del catalizador	Velocidad mágica, g/cm ² /hora	Diámetro del tubo, cm	P, gramos/cm ²	Longitud del tubo, cm.	ΔT (°C) ^{9a}
0,48	3906	2,54	4581	559	18,0
0,16	3906	2,54	13752	18,34	13,8
0,16	2709	2,54	4581	12,72	15,0
0,48	3906	3,81	4581	18,34	24,7

Aunque estas caídas de presión son bastante altas en comparación con la práctica de fábrica normal, los cálculos del diseño utilizando energías de activación reales deben hacer óptimo el diseño del reactor para reducir estas caídas de presión. Los funcionamientos a presiones más altas reducirían, como es natural, las caídas de presión, aumentando

la densidad del gas.

Finalmente, es evidente del resumen de las ilustraciones dadas en la tabla 1, que en principio, puede haber una reducción, tanto de la diferencia de temperatura global, como de la caída de presión, por reducción simultánea del tamaño de partícula del catalizador, del diámetro del tubo y de la longitud de tubo. Es también evidente que no se pueden ignorar las cuestiones prácticas a este respecto: un reactor diseñado para acomodarse a gránulos de catalizador de 0,0625 cm en tubos de 16,12 mm de diámetro, para una velocidad másica de 488 gramos/cm-hora, exhibiría una ΔT global (sobre la misma base que antes) de solo aproximadamente 8°C, una profundidad de lecho de 70 cm y una caída de presión inferior a 70 g/cm², pero, excepto como reactor de laboratorio de un solo tubo, no sería considerado como un diseño ideal, puesto que un reactor como éste de 90 cm de altura, que cubriría quizá una superficie de 4.000 m², no sería considerado óptimo, aún cuando sus características fueran admirables.

El convertidor enfriado directamente hace practicable el uso de partículas de catalizador pequeñas y velocidades másicas bajas, sin necesidad de utilizar tubos pequeños para conseguir una transferencia de calor adecuada.

Desde un punto de vista funcional, el reactor enfriado directamente, como se ha mencionado anteriormente, es una serie de lechos adiabáticos, entre los cuales la temperatura se ha de disminuir, bien por inyección de gas más frío o por cambio indirecto de calor. Si los lechos están físicamente separados o no, es indiferente para el concepto. Para esta invención es importante que el sumidero

de calor, en este caso el gas en masa, puesto que no hay refrigerante implicado, no esté a una temperatura para la cual se exceda de la temperatura diferencial crítica para la estabilidad térmica.

5 Lo que sigue se utiliza como criterio para la estabilidad en un reactor enfriando directamente.

$$(19) \Delta T_{cg} \leq \frac{RT^2}{E} \cdot \frac{1}{1 - \text{CONV}}$$

De los estudios de transferencia de calor, resulta evidente que se puede hacer funcionar un reactor enfriado directamente, con una velocidad másica muchísimo más baja, sin exceder del criterio de estabilidad que es posible con el caso enfriado indirectamente. De hecho, solamente con tamaños de partícula de catalizador del orden de 0,9525 cm de diámetro para velocidades másicas tan bajas como de 488 g/cm²/hora, resulta importante finalmente la diferencia de temperatura, en comparación con el criterio de estabilidad. Utilizando partículas de catalizador más pequeñas de 0,96 cm, se puede utilizar entonces eficazmente como criterio de diseño, G = 488. Las velocidades másicas menores de ésta, pueden introducir problemas de otro orden (como modelos de circulación no ideales, debido a la caída de baja presión a través del lecho, dificultad de un mezclado apropiado del gas frío inyectado, y similares).

2 La longitud total mínima (L) del lecho de catalizador, se calcula a partir de la ecuación (17), de la manera siguiente:

$$L = \frac{22400 (488)}{(10,7) (14633)} = 69,815 \text{ cm}$$

Siempre que el calor de reacción pueda ser eficazmente eliminado en un lecho de esta poca profundidad, tal lecho es técnicamente factible. Sin embargo, casi con

certeza no sería económico, debido a que el diámetro del lecho sería enorme. No obstante, el valor 488 para la velocidad másica es un mínimo eficaz dentro del concepto de este procedimiento, para que la reacción de gas de síntesis produzca etanol, ácido acético y acetaldehído. Adicionalmente, sirve para ilustrar la ventaja, desde el punto de vista de la estabilidad, del convertidor directamente enfriado, en comparación con el caso indirectamente enfriado.

5 En la práctica de este procedimiento, el catalizador de rodio es metal rodio suministrado a la zona de reacción en forma de partículas, tal como colocando partículas de rodio en la zona de reacción, generalmente soportadas por un material de empaquetamiento en partículas, poroso e inerte, o depositando rodio sobre un material de soporte en partículas y colocando el rodio soportado en la zona de reacción, o una combinación de estas técnicas.

10 Sin embargo, la invención se lleva a la práctica de la manera más favorable, cuando el catalizador de metal rodio está en una forma altamente dispersada sobre un soporte en partículas. Sobre la base de la experiencia obtenida hasta la fecha, la cantidad de catalizador sobre el soporte debe estar comprendida entre aproximadamente 0,01 % en peso y aproximadamente 25% en peso, con relación al peso combinado del catalizador metálico y del material de soporte.

15 Preferiblemente, la cantidad del catalizador está dentro del margen de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10% en peso.

20 Se ha ensayado una amplia diversidad de materiales de soporte. Se prefiere un soporte en partículas, de superficie específica relativamente alta, por ejemplo uno que

25

30

tenga un área superficial de más de aproximadamente 1,0 metros cuadrados por gramo (determinada por el método de la isoterma de absorción de nitrógeno a baja temperatura, BET), deseablemente de más de aproximadamente 10 metros cuadrados por gramo, aunque la superficie específica sólo no es la única variable determinante. Sobre la base de la investigación realizada hasta la fecha, se prefiere el gel de sílice como base o soporte del catalizador, siendo progresivamente menos deseables el grafito, el carbono grafitizado, la alúmina alfa, los óxidos de manganeso, el óxido de magnesio, la alúmina eta, la alúmina gamma y el carbón activo. También son prometedores los tamices moleculares zeolíticos, principalmente las zeolitas cristalinas de mayor relación de sílice a alúmina.

El metal rodio puede ser depositado sobre la base o soporte, mediante cualquiera de las técnicas comunmente utilizadas para la preparación de catalizadores, como, por ejemplo, la impregnación con una solución orgánica o inorgánica, la precipitación, la coprecipitación o el intercambio de cationes (sobre una zeolita). En los ejemplos que siguen se describen numerosas realizaciones específicas de las técnicas preparatorias de catalizadores; por ahora basta con decir que un compuesto de rodio inorgánico u orgánico, se pone en contacto apropiadamente con el material de soporte, y, seguidamente, se seca el soporte y se calienta, realizándose el calentamiento ventajosamente en condiciones reductoras, para formar el metal rodio finamente dispersado.

Lo que sigue ilustra la preparación de catalizadores

de metal rodio soportados, sobre una diversidad de soportes de elevada superficie específica.

Los catalizadores ensayados se prepararon todos ellos mediante esencialmente la misma secuencia de operaciones: el soporte se impregna con una solución acuosa del componente deseado; el soporte impregnado se seca cuidadosamente ; la sal metálica se reduce lentamente en una atmósfera de hidrógeno en circulación. Cuando los componentes metálicos han sido aplicados por impregnación en forma de sales de nitrato, la operación de reducción con hidrógeno va precedida por una operación de pirólisis. En la mayor parte de los casos, el rodio se aplica por impregnación en forma de una solución de $RhCl_3$. Esto se ilustra mediante lo que sigue.

Se disuelve tricloruro de rodio (22,58 g, 41,93% de Rh) en 240 ml de agua destilada a la temperatura ambiente. En un matraz de vacío se coloca gel de sílice Davison TM Grade 59 (200,0 gramos, malla 3-6). La parte superior del matraz se cierra herméticamente con un tabique de caucho y se hace el vacío en el matraz a través del brazo lateral. Seguidamente, se utiliza una aguja de inyecciones para inyectar la solución de rodio sobre el soporte sometido a vacío. Una vez que se ha completado la adición, se deja el soporte impregnado en reposo a una atmósfera durante aproximadamente 30 minutos. A continuación, se seca cuidadosamente en una atmósfera de nitrógeno: 80°C (una hora; 110°C (2 horas); 150°C (2 horas). El soporte impregnado en seco se coloca en un tubo de cuarzo, a través del cual se hace pasar hidrógeno continuamente. La temperatura se eleva a 450°C y se mantiene a este valor durante 2 horas.

El catalizador reducido se enfría hasta la temperatura ambiente en una atmósfera de nitrógeno circulante. La siguiente tabla II ilustra una diversidad de catalizadores soportados de rodio, tomada de la solicitud de patente de EE.UU. S.N. 541.661.

TABLA II
DESCRIPCION DE LOS CATALIZADORES

Metal, %	Soporte	Dispersión, %	Origen(es) del metal
Rh (5%)	gel de sílice Davison <u>TM</u> 59	22	RhCl ₃
Rh (2,5%)	Norton <u>TM</u> LA 6173	58	RhCl ₃
Rh (5%)	Carbono Pittsburgh <u>TM</u>	77	Catalizador Matthey- Bishop
Rh (2,5%)	Norton <u>TM</u> LA 6173	86	RhCl ₃
Rh (2,5%)	gel de sílice Davison <u>TM</u> 59	21	Rh(NO ₃) ₃

El reactor utilizado en el Ejemplo 3 siguiente, es un autoclave del diseño de J. M. Berty, agitado por el fondo con "Magnedrive", con un cesto de catalizador en posición central y una conducción de salida de producto lateral. Es del tipo descrito en la figura 1 del artículo de Berty, Hambrick, Malone y Ullock, titulado "Reactor for Vapor-Phase Catalytic Studies", presentado como prueba preliminar 42E en el Symposium on Advances in High-Pressure Technology Part. II, Sesenta y cuatroava Asamblea Nacional del American Institute of Chemical Engineers (AIChE), en Nueva Orleans, Louisiana, del 16 al 20 de Marzo de 1969, y que puede obtenerse del AIChE, en la siguiente dirección: 345 East 47

Street, New York, N.Y. 10.017. Un ventilador accionado magnéticamente, de velocidad variable, hace recircular continuamente la mezcla de reacción sobre el lecho de catalizador.

5 Los siguientes ejemplos sirven para proporcionar ilustraciones específicas de esta invención.

Ejemplo 1- Convertidor enfriado indirectamente

10 El reactor de este ejemplo es un tubo de acero inoxidable de 2,54 cm de diámetro interior, con un espesor de pared de 0,635 cm. La longitud es 762 cm. El tubo está relleno de catalizador preparado como se ha descrito anteriormente, utilizando como soporte, gránulos de gel de sílice de 0,476 cm de diámetro.

15 El reactor está equipado con una camisa de Dowtherm TM hirviente, y controles adecuados de circulación o flujo, temperatura y presión. El coeficiente de transferencia de calor del lado de la envolvente, en este reactor, es de 108 calorías/cm²/hora/°C. El perfil de temperatura en el tubo es casi isotérmico, entrando el gas a 315°C y alcanzando una temperatura máxima de 323°C, a una distancia de 137 cm de la entrada. La productividad media de producto químico de C₂ es de 0,48 g/hora-cm³ de volumen de reactor (expresada como etanol o equivalentes de etanol), y la carga térmica en el tubo es, por lo tanto, de 922 calorías/cm³/hora.

20

25

La velocidad de alimentación de gas es de 7631 g de gas de síntesis, comprendiendo una relación CO:H₂ de 3:1. La velocidad másica es, por lo tanto, de 1506 g/cm²/hora.

30 El número de Prandtl del gas es de 0,8, la capacidad calorífica es de 0,7 calorías/g/°C, la viscosidad es de

2,16 gramos/hora/cm. El número de Reynolds del gas que circula por el lecho es de 110,67.

5 El criterio de estabilidad para el catalizador se ha determinado como anteriormente, y es $T_{2K}/28$, de acuerdo con la ecuación (6) anterior. A la temperatura máxima de 323°C, la diferencia de temperatura máxima para un funcionamiento estable es, por lo tanto, de $596/28$ o de 21,3°C.

10 A la temperatura máxima en el tubo (323°C), la temperatura del DowthermTM de la camisa adyacente es de 308°C, y la diferencia de temperatura global es por lo tanto 15°C.

Se ve que la diferencia de temperatura observada es inferior al valor máximo calculado de 21,3°C, y que el reactor se comporta con suavidad y de modo controlado.

15 Ejemplo 2 -

Se hace funcionar el sistema del Ejemplo 1 con un sistema refrigerante en contracorriente, de circulación lenta, en el cual el coeficiente de transferencia de calor del lado de la envolvente no es de 108 calorías/cm²/hora/°C como antes, sino de 52. Por lo tanto, la transferencia de calor tiene un serio impedimento.

20 Si se pudiera mantener un funcionamiento estable, se podría calcular, utilizando el método descrito anteriormente, que la diferencia de temperatura observada sería de 24°C, en exceso del valor permisible máximo de 21,3°C. En estas circunstancias, es predecible que el sistema no puede ser estable.

30 En el experimento, la temperatura del refrigerante se aumenta lentamente desde un valor inicial de aproximadamente 250°C, hasta que se alcanza una temperatura de

aproximadamente 300° en el refrigerante, adyacente a la temperatura máxima del gas de aproximadamente 323°C. En este punto se pierde el control de la temperatura, la temperatura del gas aumenta bruscamente hasta más de 600°C (el límite del registrador de temperaturas) y se observa que el producto de reacción principal es el metano.

Ejemplo 3 - Reactor directamente enfriado

Para este ejemplo, se utiliza un autoclave de gas, catalítico, del diseño de J. M. Berty, y se carga con 200 g del catalizador del Ejemplo 1.

El gas de alimentación (3:1 CO/H₂) se alimenta al catalizador a una velocidad de 600 litros normales por hora, la cual es equivalente a una velocidad espacial de 3.000 horas⁻¹. El impulsor del autoclave se hace funcionar a 1500 revoluciones por minuto, lo que da como resultado una velocidad másica en exceso de 4.000 gramos/cm²/hora.

La temperatura del gas que sale del autoclave es de 275°C y se producen aproximadamente 10 g/hora de productos de C₂. La conversión del gas de alimentación es aproximadamente, 1,7 por ciento en moles. El calor total de reacción es aproximadamente, 184 kilocalorías/hora.

Si el reactor se hiciera funcionar en condiciones verdaderamente adiabáticas, por medio de un mando de calentamiento que compensara las pérdidas de calor a la atmósfera, el aumento de temperatura adiabática sería próximo a los 34°C, que excede del máximo para un funcionamiento estable. Sin embargo, algo del calor de reacción se deja escapar del autoclave a la atmósfera, la temperatura del gas de entrada aumenta hasta 260°C, y la diferencia de temperatura global es ahora de 15° entre el gas que sale

5 y que entra, más aproximadamente los tres grados que se calcula existen entre la superficie del catalizador y del gas, es decir, 18°C en total. El máximo permisible es 19,6°C. Se ve que el funcionamiento es ahora estable, pero sólo escasamente.

Se deja escapar todavía más calor del reactor y la temperatura de entrada se aumenta de nuevo para compensar. La temperatura de entrada se observa que es ahora de 265°C, y el funcionamiento es muy estable en todos los aspectos.

10 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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15 1ª.- Procedimiento de obtención de compuestos de carbono oxigenados, que contienen dos átomos de carbono, tales como ácido acético, etanol y acetaldehído, mediante la reacción exotérmica en una zona de reacción confinada, de una mezcla gaseosa de monóxido de carbono e hidrógeno, 20 que circula alrededor de partículas de catalizador sólidas de rodio combinado con un substrato en partículas; controlando la temperatura de la zona de reacción mediante enfriamiento, bien sea por transferencia de calor directa o indirecta; teniendo dichas partículas de lecho un tamaño de 25 partícula número medio de aproximadamente 0,01 micras a aproximadamente 1,27 cm; manteniendo la temperatura de la zona de reacción entre aproximadamente 200°C y aproximadamente 450°C y la presión en la zona de reacción entre aproximadamente 7 kg/cm² absolutos y aproximadamente 700 30 kg/cm² absolutos; estando definida la diferencia de tem-

peratura entre el catalizador y el refrigerante de transferencia de calor, por la ecuación

$$\Delta T_{oa} = \Delta T_{cg} \left[1 + M(1-a) \frac{d_t}{d_p} \left(1 + \frac{h_{gw}}{K} + \frac{h_{gw}}{h_{wc}} \right) \right]$$

5 en la que ΔT_{oa} es la diferencia de temperatura global calculada entre el catalizador y el refrigerante; ΔT_{cg} es igual a $Q_r/h_{loc}a$, en la que Q_r es el calor total de reacción en calorías/hora/cm³ de lecho de catalizador, h_{loc} es el coeficiente de transferencia de calor entre el catalizador y la mezcla de gas, medido en calorías/hora/cm²/°C; a es los centímetros cuadrados de superficie exterior del catalizador por cm³ de lecho de catalizador; M es 0 cuando la temperatura está controlada por enfriamiento directo, y 1,5 cuando la temperatura está controlada por enfriamiento indirecto; d_t es el diámetro en cm. de la sección transversal de la zona de reacción determinada en dirección perpendicular a la circulación de dicha mezcla de gases; d_p es el tamaño de partícula del catalizador en unidades métricas; a es la fracción vacía del lecho de catalizador determinada mediante la ecuación $1 - \frac{R_B}{R_p}$ en la que R_B es el peso de partículas de catalizador en la zona de reacción dividido por su volumen, y R_p es el peso de una sola partícula de catalizador dividido por su volumen; h_{gw} es igual a h_{loc} ; ϕ es el espesor del confinamiento alrededor de la zona de reacción, k es la conductividad térmica de dicho confinamiento determinada en calorías por hora-cm-°C; h_{wc} es el coeficiente de transferencia de calor entre el confinamiento y el refrigerante para enfriamiento indirecto; y manteniendo ΔT_{oa} igual o inferior a $\frac{T}{C(1-CONV)}$ en la que T es la temperatura de la zona de reacción en °K, C es un número comprendido entre aproximadamente 7 y aproximadamente 40,

10

15

20

25

30

5 y CONV es la conversión parcial de la mezcla gaseosa a cualquier otro producto, siempre que la conversión en moles por ciento de la mezcla gaseosa a dichos compuestos de carbono oxigenados sea de por lo menos 3, y manteniendo dichas partículas de catalizador esencialmente libres de depósitos de tales compuestos en forma líquida.

2ª.- "Procedimiento de obtención de compuestos de carbono oxigenados".

10 Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta memoria consta de TREINTA Y SIETE hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30. JUL. 1976

P.A.

Alberto de Elizaga
Por Poder