

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 459 625**

51 Int. Cl.:

**C07C 5/09** (2006.01)

**B01J 8/02** (2006.01)

**C23C 8/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.04.2012 E 12002928 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.03.2014 EP 2570401**

54 Título: **Procedimiento y dispositivo para generar una mezcla de gas de cementación**

30 Prioridad:

**05.05.2011 PL 39478711**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**12.05.2014**

73 Titular/es:

**SECO/WARWICK S.A. (50.0%)  
ul. Sobieskiego 8  
66-200 Swiebodzin, PL y  
POLITECHNIKA LODZKA (50.0%)**

72 Inventor/es:

**KULA, PIOTR;  
PIETRASIK, ROBERT;  
KACZMAREK, LUKASZ;  
GLADKA, AGNIESZKA y  
KORECKI, MACIEJ**

74 Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia**

**ES 2 459 625 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento y dispositivo para generar una mezcla de gas de cementación.

5 La presente invención se refiere de forma general a los procesos metalúrgicos y en particular a la síntesis de la mezcla ternaria de gas de cementación y a un dispositivo para producir una mezcla ternaria de gas de cementación.

10 Una mezcla de cementación, que es indispensable en la tecnología de cementación, proporciona solamente una posibilidad de tratamiento térmico dirigido a mejorar las propiedades mecánicas de las capas superficiales de los metales, en especial en algunos metales que funcionan en unidades friccionales que están expuestas a condiciones de tensión por contacto.

15 Los gases ricos en carbono como el metano, el acetileno, el etileno o el propano, se utilizan como atmósfera de funcionamiento en la obtención de carbono atómico en procesos convencionales.

20 Una reacción de descomposición del acetileno, realizada en una sola etapa, produce hidrógeno que es un producto unitario que se genera aparte del carbono y que no presenta un gran problema para su extracción. El etileno es el tercer gas que se utiliza en los procesos de cementación al vacío. La descomposición del etileno es mucho más sencilla, en comparación con la del propano y no conduce a la formación de hollín o alquitrán.

25 Diversos análisis y estudios que han abordado el problema de cómo evitar la formación de hollín o alquitrán y eliminar la oxidación interna han conducido a la aplicación de una atmósfera de cementación, que se describe en la patente polaca nº 204202, y también publicada en la patente US nº 7 513 958. Según estas patentes, se describe un procedimiento para producir una mezcla de cementación ternaria de dos hidrocarburos insaturados e hidrógeno, la proporción de hidrocarburos insaturados se sitúa en el intervalo de acetileno: etileno desde 0,1 a 2,0, la composición más preferida es una proporción de 40% de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>:40% de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>:20% de H<sub>2</sub>. Esta mezcla se obtiene suministrando los gases en las proporciones adecuadas.

30 Otro procedimiento consiste en la posibilidad de una preparación anterior de etileno como uno de los sustratos mediante el procedimiento al que se refiere la patente US nº 7 513 958 por pirólisis de metano, deshidroxilación de etanol, eliminación de diaquilhaluros con compuestos halógenos, así como mediante el refinamiento de petróleo. Sin embargo, estos procedimientos son más bien complicados.

35 Otro procedimiento para obtener etileno, también, como uno de los sustratos es el de la hidrogenación selectiva de acetileno a la forma de etileno mediante el procedimiento de "parte frontal" o "parte posterior", tal como se da a conocer en la patente US nº 6 509 292. La reacción se produce con un exceso elevado de hidrógeno en el primer caso mientras que en el segundo caso se utiliza un ligero excedente de hidrógeno. El procedimiento se aplica sólo para la extracción de los contaminantes del etileno, específicamente en forma de acetileno; la presencia de una cantidad residual de acetileno presenta un impacto negativo en el proceso de polimerización del C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

40 En la patente polaca nº 198889 se dan a conocer unos dispositivos para la hidrogenación selectiva, basados en un catalizador que comprende óxido de galio y en los que el platino es el componente activo utilizado preferentemente en una cantidad de un 5% en peso.

45 En las patentes US nº 5 510 550, nº 5 856 262 y nº 7 453 017 se dan a conocer unos dispositivos para la hidrogenación selectiva a base de catalizadores en los que un metal de transición en forma de Pd, Pt, en una cantidad de entre 0,05% a 2,0% en peso se mantienen en un soporte de cerámica con una superficie altamente desarrollada.

50 En la patente US nº 7 038 097 también se dan a conocer unos diseños de dispositivos en los que el proceso de hidrogenación del acetileno (hasta un 2,0% en la mezcla) se realiza en dos etapas utilizando dos catalizadores diferentes: uno para la hidrogenación preliminar de, principalmente los oligómeros, y el otro para la hidrogenación y la preparación de los productos de reacción de compuestos que son 100% saturados.

55 En la patente polaca nº 192732 también se dan a conocer unos dispositivos para la hidrogenación selectiva de compuestos altamente insaturados en una corriente de hidrocarburos, en un reactor de columna de destilación, que comprende una capa de catalizador de hidrogenación, en el que dicho catalizador de hidrogenación es un catalizador que comprende entre 0,1 a 5,0% en peso de óxido de paladio, que se apoya en unas piezas estiradas de óxido de aluminio, y en el que dicho proceso se lleva a cabo, preferentemente, a temperaturas relativamente bajas y en condiciones de presión elevadas. El aspecto más importante del procedimiento de la invención es que, inicialmente, la atmósfera restante en el interior del reactor se extrae mediante un tubo de salida y posteriormente, el interior del reactor se calienta utilizando un gas inerte hasta alcanzar una temperatura de funcionamiento de 300°K durante un periodo de 20 minutos, con lo cual se crea una mezcla de hidrógeno-acetileno que fluye a través de un catalizador regioespecífico, mientras se realiza el proceso de producción de una forma continua a la temperatura de funcionamiento del catalizador regioespecífico en un intervalo de temperatura entre 293°K a 398°K, preferentemente a 350°K.

Preferentemente, el gas inerte que se debe introducir en el reactor puede ser nitrógeno, argón o helio.

También preferentemente, en el transcurso del proceso se sigue el calentamiento mediante el gas inerte.

5 Además, preferentemente, el transcurso del proceso se controla y se sincroniza remotamente, preferentemente mediante una red de ordenadores y/o por Internet.

10 También preferentemente, la mezcla se obtiene mediante la mezcla de los gases puros siguientes: acetileno e hidrógeno.

Además, la mezcla se obtiene preferentemente en un intervalo de caudal de entre 60ml/minuto hasta 25 ml/minuto.

15 También preferentemente, se prepara una mezcla que comprende un 45-55% de acetileno y un 55-45% de hidrógeno, respectivamente.

Además, la presión en el interior del reactor se mantiene preferentemente dentro de un intervalo de entre 0,25 MPa a 10 MPa.

20 Además, la presión en el interior del reactor se mantiene preferentemente por debajo de 0,25 MPa.

25 Lo esencial del dispositivo que produce la mezcla de cementación ternaria de la invención es que el sistema de refrigeración está situado bajo la cubierta de la caja que aloja el reactor encima del catalizador regioespecífico de modo que el soporte del catalizador regioespecífico poroso está situado exactamente entre la parte inferior de la caja del reactor y la cubierta, además, el intervalo de temperatura de funcionamiento en la zona de contacto entre el catalizador regioespecífico y el soporte es desde 293°K a 398°K, preferentemente 350°K, y está controlada mediante un termopar, cuando está en marcha la operación la cubierta del reactor se mantiene firmemente cerrada y el reactor se llena con acetileno e hidrógeno que se suministran mediante tubos de entrada.

30 Preferentemente, el catalizador regioespecífico es un lecho catalizador continuo y uniforme que presenta un grosor en la superficie.

También preferentemente, el catalizador regioespecífico está realizado en paladio o platino.

35 Además, los grupos de tubos de entrada y/o tubos de salida son varios.

También preferentemente, el catalizador regioespecífico se utiliza en un intervalo de saturación de entre 1 a 10%, preferentemente 5%.

40 También preferentemente, el cierre hermético de la cubierta se consigue mediante el uso de abrazaderas.

También preferentemente, las abrazaderas se ajustan mecánicamente o mediante presión.

45 También preferentemente, las válvulas de flujo de masa y la válvula de seguridad están sincronizadas.

Adicionalmente, la temperatura de funcionamiento está controlada preferentemente mediante sincronización del termopar y el sistema de refrigeración.

50 Además, el ajuste y la sincronización se realizan preferentemente remotamente y preferentemente mediante una red de ordenadores y/o por Internet.

55 Se ha descubierto que es posible producir la mezcla de cementación directamente en el proceso de carburización a baja presión, la producción de esta mezcla garantiza una buena tasa de producción y repetitividad del proceso, y que los mejores rendimientos del proceso de hidrogenación selectiva de acetileno a etileno se obtienen para una muestra alimentada con una proporción de concentración de 46% de acetileno  $C_2H_2$  y 54% de hidrógeno.

60 Además, el dispositivo es mucho menos complicado y por consiguiente presenta un funcionamiento más seguro, en comparación con los dispositivos diseñados para la eliminación de "pirolisis de metano y deshidroxilación de etanol de dialquilhaluros con compuestos halógenos, así como para el refinamiento de petróleo" y, además, proporciona un producto de etileno que presenta un rendimiento superior al 70% tanto en forma continuada como por lotes.

65 A continuación, se analiza con mayor detalle el dispositivo en la forma de realización ilustrada en la figura que muestra un diagrama del dispositivo, y el procedimiento de la invención se ilustrará en los tres procedimientos siguientes.

El dispositivo concebido para producir una mezcla de cementación ternaria es un reactor 15 con una caja 1a, 1b. Un

5 catalizador regioespecífico 11 se apoya en un soporte 10 en el interior de la caja que aloja del reactor 15. El reactor 15 está equipado con un conjunto de tubos de entrada 2, 3 con válvulas de flujo de masa 14 para el suministro de gases y presenta un tubo de salida 4 por encima del catalizador que permite la recolección de los productos de reacción, de modo que el tubo de salida 4 está situado en los lados opuestos del catalizador en relación a los tubos de entrada 2, 3, y está equipado con un tubo de salida 6 a la atmósfera, conectado con la válvula de seguridad 7. Un sistema de refrigeración 12 está situado bajo la cubierta 1b por encima del catalizador regioespecífico 11, el soporte del catalizador regioespecífico 11 presenta una estructura porosa y está situado exactamente entre la parte inferior 1a y la cubierta 1b. La temperatura de funcionamiento en la zona de contacto entre el catalizador regioespecífico 11 y el soporte 10 se sitúa a 350°K y se controla mediante un termopar 13, de modo que la cubierta 1b está firmemente cerrada cuando el reactor 15 está funcionando y se suministra al reactor acetileno e hidrógeno a través de los tubos de entrada 2 y 3. El catalizador regioespecífico 11 es un lecho uniforme y continuo que presenta una superficie gruesa y está realizado en paladio con un 5% de saturación. Un grupo completo de tubos de entrada 2, 4, 5 y/o de tubos de salida 4, 6 es único, y el cierre hermético de la cubierta 1b se obtiene mecánicamente mediante el uso de abrazaderas 9 de modo que las válvulas del flujo de masa 14 y la válvula de seguridad 7 están sincronizadas y, además, la temperatura operativa se controla mediante la sincronización del termopar 13 y el sistema de refrigeración 12.

20 Después de que se haya extraído y eliminado toda la atmósfera restante en el interior a través del tubo de salida del reactor a la atmósfera 6, de manera continua, a la temperatura de funcionamiento del catalizador de manera óptima, 350°K, el interior del reactor 15 se calienta a la temperatura de funcionamiento durante un periodo de 20 minutos utilizando un gas inerte que se suministra a través de un tubo de entrada 5, después se suministra el hidrógeno al interior del reactor a través de otro tubo de entrada 2 y se suministra acetileno a través de otro tubo de entrada 3. Después se hace fluir una mezcla de hidrógeno y acetileno a través del catalizador regioespecífico 11 y se extraen los productos de la reacción mediante el tubo de salida 4 después de que haya pasado a través del catalizador regioespecífico 11. El gas inerte es nitrógeno. La presión en el interior del reactor 15 es inferior a 0,25 MPa.

30 **Ejemplo I.** Se pasó N<sub>2</sub> a una temperatura de 300°K durante 20 minutos a través del reactor 15, lleno de catalizador regioespecífico Pd 11, apoyado en el soporte poroso 10. Después de cerrar la válvula en el tubo 5, se abrió la válvula en los tubos 2 y 3 y después se pasaron por el catalizador regioespecífico 11 acetileno a un caudal 40 ml/minuto e hidrógeno a un caudal de 20 ml/minuto en una cantidad de 0,05 mg para obtener una mezcla ternaria de hidrocarburos insaturados a una proporción de acetileno: etileno de 0,6 con hidrógeno a una temperatura de 350°K. El catalizador regioespecífico utilizado fue paladio al 5%, apoyado en el soporte poroso 10 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

35 **Ejemplo II.** Siguiendo el procedimiento según el Ejemplo 1, se abrió la válvula de los tubos 2 y 3 para suministrar acetileno a un caudal de 1000 ml/minuto e hidrógeno a un caudal de 1500 ml/minuto al catalizador regioespecífico 11 en una cantidad de 0,8 mg para obtener una mezcla ternaria de hidrocarburos insaturados a una proporción de acetileno a etileno de 1,96 con hidrógeno a una temperatura de 350°K. El catalizador regioespecífico utilizado fue paladio al 5%, apoyado en el soporte poroso Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10.

40 **Ejemplo III.** Siguiendo el procedimiento según el Ejemplo 1, se abrió la válvula de los tubos 2 y 3 para suministrar acetileno a un caudal de 10000 ml/minuto e hidrógeno a un caudal de 11410 ml/minuto al catalizador regioespecífico 11 en una cantidad de 4,5 mg para obtener una mezcla ternaria de hidrocarburos insaturados a una proporción de acetileno a etileno de 1,48 con hidrógeno a una temperatura de 398°K. El catalizador regioespecífico utilizado fue paladio al 5%, apoyado en el soporte poroso Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10.

#### 45 Lista de indicaciones:

- 1a - parte inferior de la caja
- 1b - cubierta de la caja
- 50 2 - tubo de entrada para el acetileno
- 3 - tubo de entrada para el hidrógeno
- 4 - tubo de salida para los productos de la reacción
- 5 - tubo de entrada para el gas inerte
- 55 6 - tubo de salida a la atmósfera
- 7 - válvula de seguridad
- 8 - abrazadera
- 9 - abrazadera
- 10 - soporte del catalizador regioespecífico
- 11 - catalizador regioespecífico
- 60 12 - sistema de refrigeración
- 13 - termopar
- 14 - válvula de seguridad
- 15 - reactor

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para generar una mezcla ternaria de gas de cementación, que utiliza una reacción de hidrogenación selectiva de acetileno en una corriente de hidrocarburos a etileno, que se realiza en un reactor que comprende una capa de catalizador de hidrogenación que es un catalizador regioespecífico que pertenece al grupo de los metales de transición, preferentemente paladio en un soporte, de manera que inicialmente, cualquier atmósfera que permanece en el interior del reactor es extraída del mismo mediante un tubo de salida, en las etapas que comprenden:
- a. calentar el interior del reactor (15) con un gas inerte a una temperatura de funcionamiento durante un periodo de 20 minutos a una temperatura de 300°K,
  - b. pasar una mezcla de hidrógeno y acetileno por el catalizador regioespecífico (11), y
  - c. extraer los productos de reacción después de que la mezcla haya pasado a través del catalizador regioespecífico (11),
- mientras la generación se realiza de una manera continua, en el intervalo de temperatura de funcionamiento del catalizador regioespecífico (11) entre 293°K y 398°K, preferentemente a una temperatura de 350°K.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el gas inerte suministrado es nitrógeno o argón o helio.
  3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que el calentamiento mediante el gas inerte se mantiene durante el proceso.
  4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la mezcla se obtiene mezclando los gases puros: acetileno e hidrógeno.
  5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la mezcla se obtiene en un intervalo de caudal de entre 60 ml/minuto y 25 l/minuto.
  6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que se genera una mezcla cuya composición es, preferentemente, 45-55% de acetileno y 55-45% de hidrógeno, respectivamente.
  7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que un dispositivo concebido para generar una mezcla ternaria de gas de cementación, que es un reactor con una caja y equipado con un catalizador regioespecífico sobre un soporte en el interior de la caja del reactor, está equipado con un conjunto completo de tubos de entrada con válvulas de flujo másico para suministrar gases y un tubo de salida por encima del catalizador para extraer los productos de la reacción, de manera que el tubo de salida está situado sobre los lados opuestos del catalizador respecto a las tubos de entrada, y un tubo de salida a la atmósfera conectado con la válvula de seguridad, y en el que está previsto un sistema de refrigeración (12) bajo la cubierta (1b) de la caja del reactor, por encima del catalizador regioespecífico (11) de manera que el soporte poroso del catalizador regioespecífico (11) está situado exactamente entre la parte inferior (1a) de la caja del reactor (15) y su cubierta (1b), además, el intervalo de la temperatura de funcionamiento en la zona de contacto entre el catalizador regioespecífico y el soporte es desde 293°K a 398°K, preferentemente 350°K, y se controla mediante un termopar (13), la cubierta del reactor (15) en estado de funcionamiento está cerrada herméticamente, y el reactor es llenado con acetileno e hidrógeno que son proporcionados mediante los tubos de entrada (2 y 3) para el acetileno y el hidrógeno.
  8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la presión en el interior del reactor (15) se mantiene dentro del intervalo entre 0,25 MPa y 10 MPa.
  9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la presión en el interior del reactor (15) se mantiene inferior a 0,25 MPa.
  10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el catalizador regioespecífico (11) es un lecho continuo y uniforme que presenta una capa de superficie.
  11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el catalizador regioespecífico (11) está realizado en paladio o platino.
  12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, en el que el conjunto completo de tubos de entrada (2, 3 o 5), para el acetileno, el hidrógeno y el gas inerte y/o los tubos de salida (4, 6), para los productos de la reacción y a la atmósfera, son múltiples.
  13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el catalizador regioespecífico (11) se utiliza en un intervalo de saturación de 1 a 10%, preferentemente 5%.

14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 13, en el que el cierre hermético de la cubierta (1b) está previsto mediante unas abrazaderas (9).
- 5 15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que las abrazaderas (9) se ajustan mecánicamente o mediante presión.
16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 15, en el que las válvulas de flujo másico (14) y la válvula de seguridad (7) están sincronizadas.
- 10 17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 16, en el que la temperatura de funcionamiento se controla mediante la sincronización del termopar (13) y el sistema de refrigeración (12).
- 15 18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, en el que el transcurso del proceso se controla y se sincroniza remotamente, preferentemente mediante una red de ordenadores y/o por Internet.

