

P . - 268.

A. Syp. OZ 11.153/11.270.

1 17619



15 DIC. 1939

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
en
E S P A Ñ A
por VEINTE años
a nombre de la Sociedad N.V. INTERNATIONALE KOOLWATER-
STOFFEN SYNTHESE MAATSCHAPPIJ (INTERNATIONAL HYDROCAR-
BON SYNTHESIS COMPANY), entidad de nacionalidad holande-
sa, establecida en 20, Wassenaarscheweg, La Haya, Ho-
landa, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE
HIDROCARBUROS MEDIANTE CONVERSION DE MO-
NOXIDO DE CARBONO CON HIDROGENO".



OZ 11153/11270 *Spain*

-1-

El presente invento se relaciona a un procedimiento para la producción de hidrocarburos con más de un átomo de carbono en la molécula mediante conversión de monóxido de carbono con 5 hidrógeno.

En este procedimiento los gases iniciales son pasados sobre un catalizador a temperaturas elevadas y hasta ahora la práctica general ha sido el continuar el tratamiento hasta que los 10 gases iniciales sean convertidos en hidrocarburos tan completamente como sea posible. Anteriormente se ha encontrado, después de varios ensayos con diferentes velocidades de los gases iniciales, que la mejor conversión de los gases iniciales se 15 obtiene trabajando con una proporción de gas inicial de unos 100 metros cúbicos por metro cúbico de catalizador y por hora, cuando se trabaja a temperaturas de entre 150 y 350° centígrados y con catalizadores conteniendo cobalto, níquel o hierro 20 o mezclas de los mismos, si se desea junto con ma-



OZ 11153/11270

-2-

terias catalíticas adicionales, tales como óxido de torio y óxido de magnesio, y portadores tales como tierra diatomácea, piedra pómez y gelatina de sílice.

Ya se ha propuesto, a fin de aumentar el rendimiento de hidrocarburos con más de un átomo de carbono en la molécula, es decir la cantidad de estos productos por metro cúbico de monóxido de carbono e hidrógeno, trabajar en uno o más períodos de conversión en serie y remover completa o parcialmente los hidrocarburos formados desde los productos de reacción después de cada período.

En la primera o las primeras fases se lleva a cabo una conversión incompleta de la mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno en hidrocarburos y solamente en la última fase el residuo del monóxido de carbono e hidrógeno se convierte completamente, si se desea.

De acuerdo con esta propuesta el rendimiento específico de paso de los gases iniciales fundado en la cantidad total de catalizador, es decir la cantidad pasada expresada como volumen de gas inicial por el volumen total de catalizador por hora, no fué diferente empero del rendimiento de paso específico empleado al trabajar en un solo período.

Ahora se ha encontrado que a trabajar en pe-



OZ 11153/11270

-3-

ríodos es posible obtener rendimientos de paso
mucho mayores de los hidrocarburos deseados, es
decir la cantidad de estos productos por volumen
de catalizador y por hora, cuando se aumente el
5 paso del gas inicial en cada período hasta tal
grado que un aumento ulterior del paso ya no dé
un aumento adicional substancial del rendimiento.

Al trabajar bajo condiciones produciendo el
rendimiento óptimo de hidrocarburos con más de un
10 átomo de carbono en la molécula, generalmente tam-
bién se obtiene el rendimiento óptimo de productos
líquidos.

Cuando se aumente el paso de los gases iniciales
de acuerdo con el presente invento en todos los
15 períodos del procedimiento a un múltiple del paso
que fué usual hasta ahora, entonces disminuye el
rendimiento de los productos apetecidos calculado
sobre la cantidad de gas introducida, pero aumenta
hasta cierto límite el rendimiento de estos pro-
20 ductos por hora basado en la cantidad del cataliza-
dor. A aumentarse aun más el paso del gas, disminuye
al revés ligeramente el rendimiento de los productos
apetecidos.

Cuando se trabaje bajo condiciones asegurando
25 el rendimiento óptimo, pequeñas alteraciones en el



15

OZ 11153/11270

-4-

paso aplicado no conducen a un cambio substancial del rendimiento y por eso aún con variaciones menudas en el suministro de gas, tales como pueden ocurrir en la operación práctica, se obtiene un rendimiento constante de productos apetecidos. La cantidad pasada de gas con la que se logran los rendimientos óptimos a prorrata de la cantidad de catalizador, varía con la actividad catalizadora, la temperatura, la presión y la construcción del aparato.

5

10 Generalmente, pasos de 200 hasta 600 metros cúbicos por metro cúbico de catalizador y por hora producen los resultados deseados y preferiblemente se usan 3 o más períodos.

Cuando se trabaje en varios períodos con las cantidades pasadas susodichas, la proporción de catalizador a ser usada para obtener un rendimiento determinado de los productos apetecidos puede reducirse considerablemente en comparación con el método de ejecutar la conversión en un período único o en varios períodos con los pasos usados hasta hoy.

15

20 Los hidrocarburos líquidos formados en las fases individuales son separados convenientemente después de cada período desde los productos salientes mediante refrigeración. Los gases provenientes del

25 primer recipiente de conversión y que han sido



OZ 11153/11270

-5-

liberados de los constituyentes líquidos (por ejemplo mediante refrigeración hasta unos 30° centígrados) pueden ser pasados, de acuerdo con la disminución volumétrica que ha tenido lugar, a través de un
5 recipiente menor de reacción y el tercer recipiente puede a su vez ser menor que el segundo, y así sucesivamente. Cada uno de los recipientes puede dividirse en cualquier número que se desee de espacios individuales conectados en paralelo.

10 Sin embargo, es también posible pasar los hidrocarburos que han sido formados en uno de los recipientes de reacción, en todo o en parte junto con los gases que no han sido convertidos al recipiente próximo siguiente de reacción.

15 Los pasos aumentados a aplicar de acuerdo con el invento pueden obtenerse también mediante circulación de parte de los gases originarios del recipiente o de los recipientes de reacción. De preferencia se omite la remoción de hidrocarburos presentes en el gas que ha de restituirse a la circulación.
20

Por lo general el tiempo de contacto de los gases de reacción en un espacio único de reacción es superior a 6 segundos, aun cuando parte de los
25 gases sea restituida a la circulación.



OZ 11153/11270

-6-

En los recipientes individuales de reacción la cantidad pasada puede también aumentarse mediante adición de gas nuevo antes de la entrada de la corriente principal de gas al recipiente o en uno
5 o varios puntos entre la entrada y la salida de la corriente principal de gas. En este caso no es necesario que el recipiente segundo de reacción y los siguientes sean de tamaño menor, pero es posible entonces trabajar con recipientes de tamaño igual.

10 No es necesario que los gases pasen por el segundo recipiente de reacción y los recipientes siguientes en la misma cantidad que por el primer recipiente. Es posible que se apliquen con más ventaja
menores pasos. Tampoco las demás condiciones de reacción
15 tales como temperatura, presión, actividad catalítica, necesitan ser similares en los períodos subsiguientes a las condiciones de los períodos anteriores.

La refrigeración de los recipientes de reacción, que es necesario en vista de la reacción exotérmica,
20 se lleva a cabo preferiblemente mediante intercambio indirecto de calor con un agente refrigerante que está en contacto con las paredes de los recipientes de reacción. Pueden emplearse los
medios usuales de refrigeración tales como, por
25 ejemplo, agua hirviente o aceite bajo una presión



OZ 11153/11270

-7-

conveniente. Es posible obtener una refrigeración adicional añadiendo a las sustancias que están convirtiéndose un gas frío, por ejemplo, hidrógeno frío o monóxido de carbono o mezclas del mismo
5 al estado frío o un gas inerte frío.

El procedimiento puede ser llevado a cabo bajo presión normal o elevada, por ejemplo, una presión entre 10 y 30 atmósferas, o también bajo presiones superiores, como de 100 atmósferas o más. Las tem-
10 peraturas de reacción se hallan entre 150° y 350° centígrados y preferiblemente entre 160° y 250° centígrados. El procedimiento no está limitado a una construcción determinada de los recipientes de conversión. Pueden emplearse los catalizadores
15 acostumbrados, por ejemplo, los catalizadores preparados mediante precipitación, escoriación, fusión o análogos.

Los ejemplos siguientes ilustrarán mejor la naturaleza del presente invento y el modo de llevarlo a la práctica, aunque debe entenderse que la invención
20 no se limita a dichos ejemplos.

Ejemplo 1.

Un gas consistiendo en 28 por ciento de monóxido de carbono, 57 por ciento de hidrógeno y 15 por ciento de gases acompañantes es pasado bajo 10 atmósferas
25 y a 195° centígrados sobre un catalizador que comprende



OZ 11153/11270

-8-

85 partes de cobalto y 15 partes de óxido de torio
contra 85 partes de tierra diatomácea en una proporción
de 110 metros cúbicos por metro cúbico de catalizador
y por hora. Se obtiene un rendimiento de 100 gramos
5 de hidrocarburos líquidos por metro cúbico de la mezcla
de monóxido de carbono y de hidrógeno. Cuando la can-
tidad de gas inicial se aumente a 400 metros cúbicos
de gas por metro cúbico de catalizador y por hora, el
rendimiento ascenderá a 40 gramos por metro cúbico
10 de la mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno.

En el primer caso se obtienen por 110 metros
cúbicos de gas nuevo o por metro cúbico de catalizador
9.35 kilogramos de producto líquido; en el segundo
caso se obtienen por 400 metros cúbicos de gas nuevo
15 o por metro cúbico de catalizador 13.6 kilogramos de
productos líquidos. Por eso, en el primer caso es
preciso emplear 45 por ciento más del catalizador
para lograr la misma producción.

El gas remanente en el segundo caso tiene, des-
20 pués de liberado de los productos líquidos, un vo-
lumen de 79 por ciento de aquel del gas nuevo. Es
pasado en una proporción de 400 metros cúbicos por
metro cúbico de catalizador y por hora a través de
un segundo recipiente de reacción, cuyo espacio cata-
25 lizador es de 79 por ciento del espacio catalizador



OZ 11153/11270

-9-

del primer recipiente. De esta manera es formada una cantidad complementaria de 12.6 kilogramos de productos líquidos por metro cúbico de catalizador.

5 El gas que sale del segundo recipiente (con un volumen de 64 por ciento de aquel del gas nuevo) es pasado, después de removidos los constituyentes líquidos, en la misma proporción por metro cúbico de catalizador a través de un tercer recipiente de reacción, cuyo espacio catalizador es de 64 por ciento
10 del espacio catalizador del primer recipiente. Con esto se forma una cantidad complementaria de 11.4 kilogramos de producto líquido por metro cúbico de catalizador.

15 El gas proveniente del tercer recipiente (con un volumen de 53 por ciento de aquél del gas fresco) es pasado, después de removidos los constituyentes líquidos, en la misma proporción por metro cúbico de catalizador a través de un cuarto recipiente de reacción, cuyo espacio catalizador es de 53 por ciento de aquél
20 del primer recipiente. Con esto se forma una cantidad complementaria de 10.1 kilogramos de productos líquidos por metro cúbico de catalizador.

25 En conjunto se obtiene en los cuatro recipientes con 2.96 metros cúbicos de catalizador, 36.22 kilogramos de productos líquidos por hora, o sea 12.2 kiló-



OZ 11153/11270

-10-

gramos por metro cúbico de catalizador, es decir 30.5 por ciento más de productos líquidos que en el primer caso. Para obtener la misma cantidad de hidrocarburos que en el primer caso el espacio catalizador requerido en el segundo caso puede ser menor de 23 por ciento del que se requiere en el primer caso.

En ambos casos el calor producido en la conversión es removido mediante refrigeración de los recipientes de reacción.

10

Ejemplo 2.

Un gas conteniendo 28 por ciento de monóxido de carbono y 57 por ciento de hidrógeno es pasado a una temperatura de 195° centígrados y en una proporción de 300 metros cúbicos por metro cúbico de catalizador y por hora a través de un espacio de 1.18 metro cúbico llenado de catalizador que comprende 46 por ciento de cobalto, 8 por ciento de óxido de magnesio y 46 por ciento de tierra diatómácea; subsiguientemente, después de separados los constituyentes líquidos formados, es pasado por un segundo recipiente de 1 metro cúbico llenado del mismo catalizador. Entonces la cantidad pasada por el segundo recipiente es solamente de 261.5 metros cúbicos de gas por metro cúbico de espacio catalizador en comparación de 300 metros cúbicos en el primer recipiente. El rendi-

25



OZ 11153/11270

-11-

miento total es de 10.6 kilogramos de productos líquidos. En caso de adición de gas nuevo antes del segundo recipiente de reacción en una cantidad de 15 por ciento del gas liberado de los constituyentes líquidos provenientes del primer recipiente, se logra también en este recipiente el rendimiento óptimo de 300 metros cúbicos por metro cúbico de espacio catalizador y por hora, y con esto se realiza un incremento del rendimiento total de 0.6 kilogramo.

10 En ambos casos el exceso de calor desarrollado en la conversión es removido mediante refrigeración de los recipientes de conversión.

15 D



===== I N V E N C I O N =====

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

5 1ª. Un procedimiento para la producción de hidrocarburos con más de un átomo de carbono en la molécula mediante conversión de monóxido de carbono con hidrógeno en periodos y en serie con remoción total o parcial de hidrocarburos formados a partir de los
10 productos de reacción después de cada periodo, caracterizado por que el paso del gas inicial en cada periodo es aumentado hasta tal grado que un aumento ulterior de la cantidad pasada no produce un incremento ulterior substancial en la cantidad de los hidrocarburos apetecidos por volumen de catalizador y por hora.

15 2ª. Un procedimiento como el reivindicado en el punto 1ª, según el cual se usan en cada periodo pasos de gas de 200 a 600 metros cúbicos por metro cúbico de catalizador y por hora.

20 3ª. En el procedimiento reivindicado en cualquiera de los puntos 1ª y 2ª, el tener recipientes de reacción consecutivos, cuyo volumen decrece de acuerdo con la disminución volumétrica de los gases introducidos en cada periodo.

25 4ª. Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de los puntos 1ª y 2ª, que comprende el



trabajar con recipientes de reacción de un tamaño similar y el hacer gas nuevo antes de la entrada de la corriente principal de gas al recipiente de reacción o en uno o varios sitios entre la entrada y la salida de la corriente principal del gas.

5 52. Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de los puntos 12 a 42, caracterizado por que parte de los gases inconvertidos se restituye a la circulación.

10 62. En el procedimiento reivindicado en cualquiera de los puntos 12 a 52, el trabajar en 3 periodos o más.

15 72. Procedimientos para la producción de hidrocarburos substancialmente como se ha expuesto en los ejemplos precedentes.

82. Un procedimiento para la producción de hidrocarburos mediante conversión de monóxido de carbono con hidrógeno.

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de trece hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 15 DIC. 1939

Año de la Victoria.
P. A.

ALBERTO DE BLASCO
Por Poder