

P - 267.  
A.Syp. OZ.11.217.

1 1 9



21 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 KOOLWATERSTOFFEN SYNTHESE MAATSCHAPPIJ (INTERNATIONAL HYDROCARBON SYNTHESIS COMPANY), entidad de nacionalidad holandesa, establecida en 20, Wassenaarscheweg, La Haya, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA CONVERSION  
DE MONOXIDO DE CARBONO CON HIDROGENO".

=====

21

OZ 11.217 *ff am*

En la conversión de monóxido de carbono con hidrógeno en hidrocarburos líquidos, sólidos y/o gaseosos conteniendo más de un átomo de carbono en la molécula, ya es conocido el uso de catalizadores que consisten en hierro o lo contienen. Ya han sido propuestos diversos métodos para preparar dichos catalizadores, por ejemplo se ha precipitado hidróxido de hierro desde soluciones de sales férricas y subsiguientemente se ha reducido aquel mediante tratamiento con gases de reducción, tales como hidrógeno, a temperaturas tan elevadas por encima de 500° centígrados que ocurrió una concreción, o polvo de hierro obtenido por descomposición de carbonilo férrico ha sido convertido en una masa sólida y porosa mediante escoriación. Además, se han preparado dichos catalizadores por combustión de hierro en una corriente de oxígeno y por reducción subsiguiente del óxido de hierro fundido obtenido así.

A continuación se usará la expresión "hierro compacto", la que significa hierro no-poroso en forma



21 D

OZ 11.217

-2-

de piezas, midiendo dos dimensiones de las mismas por lo menos 2 y 1 milímetros respectivamente.

Ahora hemos encontrado que la conversión referida de monóxido de carbono con hidrógeno puede llevarse a cabo con ventaja particular en presencia de catalizadores de hierro preparados por tratarse el hierro compacto con gases oxidantes a temperaturas tan elevadas que sea obtenido un óxido de hierro sin fundirse el hierro o el óxido de hierro formado, y por reducirse subsiguientemente dicho óxido de hierro en metal mediante tratamiento con gases de reducción.

De acuerdo con el procedimiento del presente invento se producen catalizadores a partir de materiales férricos muy baratos y fácilmente asequibles, pues se puede emplear cualquiera hierro compacto conveniente. Un material inicial preferido es el hierro compacto teniendo dos dimensiones de más de 5 milímetros y la tercera dimensión superior a 0.1 milímetro. Se emplea ventajosamente el hierro en láminas, por ejemplo, en forma de anillos Raschig u otros objetos huecos. El hierro compacto tratado puede también estar parcialmente presente en forma de óxidos.

Dicha tratamiento con gases oxidantes, por ejemplo aire, puede ejecutarse dentro de un largo alcance de temperaturas inferiores al punto de fusión



OZ 11.217

-3-

del hierro, preferiblemente de 700 a 800° centígrados, y se continúa hasta que el hierro haya sido substancialmente convertido en óxido de hierro.

El referido tratamiento con gases de reducción puede llevarse a cabo a cualquier temperatura conveniente para la reducción de óxido de hierro. Preferiblemente se usa una temperatura de unos 500° centígrados o más. A fin de aumentar la potencia mecánica del catalizador, dicho tratamiento con gases de reducción puede ser continuado todavía después de la reducción del óxido de hierro a la misma temperatura o a temperaturas más elevadas que queden debajo del punto de fusión del hierro, por ejemplo entre 600° y unos 1000° centígrados, o también puede realizarse dicha reducción a las temperaturas superiores precitadas.

Durante dichos tratamientos con gases oxidantes y gases de reducción la forma original de los objetos de hierro compacto queda substancialmente sin cambiar.

Los catalizadores conformes al presente procedimiento, en particular los preparados de hierro compacto que consisten en objetos huecos como señalados más arriba, son muy adecuados cuando se apliquen altas proporciones de corriente de gases en la conversión mencionada de monóxido de carbono con hidrógeno, porque dichos catalizadores solamente causan una resistencia débil



21 DIA

OZ 11.217

-4-

a la corriente de los gases, de modo que no ocurre una diferencia indeseada en la presión que rige en la entrada y en la salida del espacio del catalizador.

Por eso se pueden, por ejemplo, emplear ventajosamente dichos catalizadores al convertirse monóxido de carbono con hidrógeno de acuerdo con el procedimiento descrito en la memoria descriptiva 147.407.

Es posible aumentar la actividad de dichos catalizadores mediante adiciones de compuestos metálicos alcalinos, por ejemplo, halógenos, fosfatos o boratos de potasio, sodio, litio o cesio, por ejemplo en proporciones de unos 0.1 hasta 10 por ciento en peso o más. Estos compuestos pueden añadirse a los catalizadores en estado seco, durante o después de dicho tratamiento con gases de reducción, o en estado de soluciones acuosas antes o después de dicho tratamiento. Otro medio de aumentar la actividad de los catalizadores es la adición de otras substancias anén de los referidos compuestos metálicos alcalinos, por ejemplo óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, bióxido de silicio, harina fósil y similares, y/o compuestos del cobre, titanio, manganeso, volframio, molibdeno, cromo, torio, cerio, circonio, u otras tierras raras.

Como materiales iniciales para dicha conversión de monóxido de carbono con hidrógeno pueden



21

-5-

OZ 11.217

emplearse mezclas gaseosas que contengan estos gases en cantidades volumétricas aproximadamente iguales. Sin embargo, como es sabido, las mismas mezclas también pueden contener proporciones considerablemente  
5 mayores de monóxido de carbono o de hidrógeno. Además las mezclas gaseosas pueden contener gases diluentes como son nitrógeno, bióxido de carbono, metano y similares. Si se desea, se pueden añadir cantidades adicionales de monóxido de carbono y/o de hidrógeno durante  
10 dicha conversión.

Esta conversión de monóxido de carbono con hidrógeno puede llevarse a cabo en la fase gaseosa o en la fase líquida. Cuando se trabaje en la fase gaseosa, dicha conversión se efectúa preferiblemente  
15 con gases circulantes, por ejemplo los que se describen en la memoria descriptiva núm. 147.407. Cuando se realice dicha conversión en la fase líquida, se emplean como medio líquido hidrocarburos líquidos o fusibles convenientes, tales como por ejemplo aceites minerales  
20 o fracciones de los mismos, aceites de alquitrán, cera de parafina, productos obtenidos por hidrogenación destructiva de materiales carbonáceos y análogos. Se emplean ventajosamente a título de medio líquido aceites  
25 obtenidos por la conversión de monóxido de carbono con hidrógeno, y lo mismo adecuadamente aceites obtenidos



OZ 11.217

-6-

en una conversión previa bajo condiciones substancialmente iguales.

Dicha conversión de monóxido de carbono con hidrógeno puede llevarse a cabo a cualquiera temperatura conveniente, preferiblemente una temperatura dentro del alcance de unos 180° hasta unos 450° centígrados, y bajo presión reducida, la presión atmosférica o presiones más elevadas, por ejemplo de 5, 10, 20, 50, 100 atmósferas o más.

El ejemplo siguiente ilustrará mejor el modo de llevar a la práctica el presente invento, pero hay que entender que la invención no se limita a dicho ejemplo.

EJEMPLO

Anillos Raschig de un diámetro de 10 milímetros, contruidos de hierro en láminas de 1.5 milímetro de grueso, son tratados con aire de 700° centígrados, hasta que dicho hierro sea completamente oxidado. Después de esto, los anillos son reducidos mediante hidrógeno a 600° centígrados y subsiguientemente tratados con una solución de bórax de tal manera que el catalizador preparado contenga 1 por ciento en peso de bórax. Se pasa sobre este catalizador a una temperatura de 320° centígrados y bajo una presión de 20 atmósferas gas de agua conteniendo monóxido de carbono e hidrógeno en propor-



21 DIC

OL 11.217

ciones volumétricas de 4.5, operación que se efectúa según un procedimiento de circulación como está descrito en la memoria precitada 147.407 y en la cual 80 por ciento en volumen del gas de agua son convertidos en hidrocarburos hirvientes substancialmente dentro del alcance de ebullición de la bencina.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Alemania el 21 de Diciembre de 1938, bajo el n.º I.63.254-IV d, 120, se acoge a los beneficios del artículo 61 del vigente Estatuto de Propiedad Industrial.

=====  
 ===== N O T A =====  
 =====

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

1º.- Un procedimiento para la conversión de monóxido de carbono con hidrógeno en hidrocarburos teniendo más de un átomo de carbono en la molécula en presencia de catalizadores de hierro, el cual comprende el usar catalizadores producidos por tratarse hierro compacto con gases oxidantes a temperaturas tan elevadas que se obtenga óxido férrico sin fusión alguna del hierro o del óxido férrico, y sucesivamente el reducir dicho óxido férrico en metal mediante tratamiento



con gases de reducción.

2º.- En el procedimiento reivindicado en el punto 1º, el emplear hierro compacto teniendo dos dimensiones de más de 5 milímetros y una  
5 tercera de más de 0.1 milímetro.

3º.- En el procedimiento reivindicado en los puntos 1º y 2º, el emplear hierro en lámina, por ejemplo, en forma de anillos Maschig o de otros objetos huecos.

10 4º.- En el procedimiento reivindicado en cualquiera de los puntos 1º a 3º, el llevar a cabo el tratamiento con gases oxidantes a temperaturas entre 700 y 800º centígrados.

15 5º.- En el procedimiento reivindicado en cualquiera de los puntos 1º a 4º, el ejecutar el tratamiento con gases de reducción a una temperatura de 500º centígrados o más.

20 6º.- En el procedimiento reivindicado en cualquiera de los puntos 1º a 5º, el continuar el tratamiento con gases de reducción, después de la reducción del óxido férrico, a temperaturas iguales o a temperaturas mayores que queden debajo del punto de fusión del hierro.

25 7º.- Un procedimiento reivindicado en cualquiera de los puntos 1º a 6º, en que los ga-

CE 11.217

21 DIC.

-9-



ses de reacción son recirculados como se ha descrito en la patente número 147.407.

82.- Un procedimiento para la conversión de monóxido de carbono con hidrógeno.

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

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

Madrid, 21 DIC. 1939

Año de la Victoria.

P. A.

*J. Rijn Ali...*

DG/.