

162211

P.- 2782.
A. Syp r. 12415.

162211



- 5 JUL 1943

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

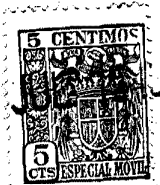
por VEINTE años

a nombre de N.V. INTERNATIONALE KOOLWATERSTOFFEN SYN-
THESE MAATSCHAPPIJ, entidad holandesa, establecida en
Garel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA TRANSFORMACION
DE OXIDO DE CARBONO CON HIDROGENO".

====

El invento se refiere a un procedimiento
para transformar óxido carbónico con hidrógeno en hi-
drocarburos con más de un átomo de carbono por molécu-
la.



162211

Sabido es que la transformación de óxido carbónico con hidrógeno en hidrocarburos con más de un átomo de carbono por molécula se puede realizar a temperatura elevada en presencia de catalizadores que contienen hierro. Ya se ha propuesto preparar estos catalizadores por fusión de hierro en la corriente de oxígeno y reducción del óxido ferroso-férrico formado, empleándose como adiciones combinaciones alcalinas, y además combinaciones de silicio y titanio y también metales pesados, como uranio, manganeso, tungsteno, cromo y molibdeno y sus combinaciones, así como cobre y plata y sus combinaciones. Estos catalizadores se emplean por lo regular para la transformación realizada a presiones altas (de por ejemplo 10-100 a tm). Al trabajar a la presión ordinaria o poco aumentada, sólo dan rendimientos relativamente pequeños de los deseados hidrocarburos líquidos y sólidos, por ejemplo, sólo de 30 a 50 g aproximadamente de estos hidrocarburos por m³ de gas de partida en un solo paso del gas por la cámara de transformación.

Ahora se ha descubierto que se puede aumentar considerablemente la eficiencia de los citados catalizadores si se les añade arsénico o antimonio o sus combinaciones; los mejores resultados se obtienen con arsénico o sus combinaciones, de las cuales son especialmente adecuadas el ácido arsénioso y los arseniatos, pero también se pueden emplear otras combinaciones de arsénico, por ejemplo los halogenuros, como el tricloruro de arsénico. Estas sustancias se añaden ven-



14822111

tajosamente en cantidades entre 1 y 15 % (referido al hierro), pero también se pueden emplear otras mayores o menores (entre 15 y 50 % aproximadamente). El aumento de la eficiencia de los catalizadores por estas adiciones se manifiesta ante todo al emplearlos a la presión ordinaria o poco aumentada (hasta unas 5 atm).

Para preparar estos catalizadores de hierro que contienen arsénico o antimonio o sus combinaciones, se puede, por ejemplo, fundir en la corriente de oxígeno hierro en grano fino, pulverizado o en cualquier otra forma adecuada, juntamente con dichas sustancias adicionales, y en su caso con otras adiciones, como álcalis, álcalis térreos, metales pesados o combinaciones de silicio o titanio, y reducir la fusión, compuesta principalmente de óxido ferroso-férrico, después de enfriarla y triturarla. También se pueden hacer las adiciones después de la preparación del óxido ferroso-férrico, prensar la mezcla en pedazos duros y luego reducirla. Si la reducción se realiza en condiciones que provocan una concreción, no es preciso prensar el óxido en pedazos, y en su caso también las sustancias adicionales pueden añadirse durante la reducción.

La reducción del óxido ferroso-férrico se hace adecuadamente en presencia de hidrógeno, de combinaciones que lo desprenden, como amoníaco, metano o sus homólogos, alcoholes, o uno y otros, o también de vapor de agua, pudiendo mantenerse, según la naturaleza que deba tener el catalizador (es decir, según que deba o no concretar) diferentes temperaturas, por ejemplo,



JUL 1943

162211

entre 200 y 1000° C, y con preferencia entre 300 y 900° C. Las presiones pueden ser las que se quiera.

5 También, antes o después de la reducción, se puede practicar un tratamiento con oxígeno o gases que lo contengan en forma libre o combinada, como el aire, el óxido nítrico, el vapor de agua, el óxido o bióxido carbónicos, y realizar este tratamiento y la reducción también varias veces en serie alternada.

10 Al transformar óxido carbónico con hidrógeno en presencia de los citados catalizadores de hierro que contienen arsénico o antimonio o sus combinaciones, se obtienen los mismos productos que con otros catalizadores de hierro, pero en rendimiento mucho mayor, especialmente si se trabaja a la presión ordinaria o moderadamente elevada. Principalmente los productos con
15 hidrocarburos, sobre todo los de naturaleza saturada. En pequeña cantidad se forman también productos oxigenados, como alcoholes, ácidos, ésteres y cetonas.

20 Las temperaturas a mantener son las mismas que al trabajar con otros catalizadores de hierro; en general se trata de temperaturas entre 180° y 400° C, y adecuadamente se trabaja entre 225 y 350° C. Las presiones pueden ser considerablemente más bajas que cuando se emplean otros catalizadores de hierro. Ya
25 a la presión ordinaria o poco aumentada se obtienen muy buenos resultados, pero también se puede trabajar a presiones más altas, por ejemplo, de 20, 50, 100, 200, 500 atm o más.

La síntesis puede realizarse lo mismo en la



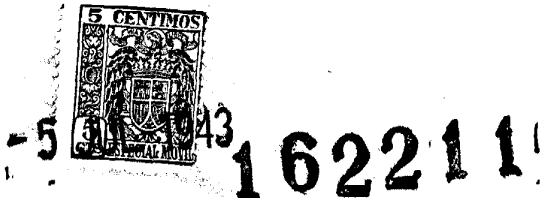
162211

fase gaseosa que en la líquida.

Cierto es que ya se ha intentado realizar la síntesis de los hidrocarburos con catalizadores, que además de hierro y otras adiciones contenían también combinaciones de arsénico o de antimonio. Pero se trataba de catalizadores obtenidos, no por fusión de hierro en la corriente de oxígeno y reducción del óxido ferrososférico formado, sino de manera muy distinta. Además en estos ensayos no se atribuía a la adición de arsénico y antimonio ninguna influencia sobre la actividad de aquellos catalizadores.

Ejemplo

1000 g de polvo de hierro, con 0.1 % de níquel aproximadamente, y preparado por descomposición de ferrocarbonilo, se mezclan íntimamente con 25 g de polvo de silicio, 25 g de bióxido de titanio, 25 g de óxido manganeso, 20 g de hidróxido potásico, 10 g de arseniato potásico y 50 g de agua. Luego una parte de la mezcla se pasa a un crisol de hierro de pared doble, recorrido por agua en la cámara exterior, y se enciende con un pedazo de papel ardiendo, añadiendo oxígeno por un tubo de hierro de 25 mm. de luz. A la masa en fusión y al rojo blanco se añade luego en pequeñas porciones la parte restante de la mezcla, y se oxida y funde por el oxígeno aportado. La fusión se quita del crisol después de fría, se tritura y luego se reduce durante 8 horas a 440° C en una corriente de hidrógeno, que por 100 litros de hidrógeno contiene 10 litros de amoníaco, y finalmente en forma de granulos de unos 2-5 mm de diámetro se vierte en el reci-



piente de síntesis.

Este es un tubo de vidrio de 15 mm de luz y de 1 m. de largo, que está rodeado en cierto trecho de una camisa de vidrio. El espacio intermedio contiene un líquido refrigerante adecuado, por ejemplo, glicol dietilénico, que es preferible mantener en estado de ebullición (a unos 237-240° C). El tubo interior contiene una capa del catalizador de 60 cm. de altura.

Si ahora se hacen pasar por el recipiente de síntesis 3 litros por hora de una mezcla gaseosa de 51 % de óxido carbónico y 49 % de hidrógeno a la presión ordinaria y a la temperatura de ebullición del glicol dietilénico o poco superior, se obtienen en un solo paso, por cada m³ del gas de entrada de 103 a 110 cmc de un líquido que hierce a 80° C hasta 400° C. Este se compone en su máxima parte de hidrocarburos, pero también contiene derivados oxigenados de hidrocarburos. Si al cabo de unos días se reduce la actividad del catalizador por depositarse en los finos poros sustancias de elevado punto de fusión, se puede volver a su eficacia primitiva por mera extracción con un disolvente, sin otras medidas.

Si se realiza el tratamiento en las mismas condiciones con un catalizador de hierro preparado de modo análogo, pero sin adición de arseniato potásico, se obtienen en un solo paso por cada m³ de gas de salida solo de 30 a 50 cmc de productos de la composición correspondiente. Tampoco se obtienen mejores resultados a temperaturas más elevadas.



162211

---- 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:

5 1º. Un procedimiento para transformar óxi-
do de carbono con hidrógeno en hidrocarburos de más de
un átomo de carbono por molécula en presencia de cata-
lizadores obtenidos por fusión de hierro y álcalis en
la corriente de oxígeno y reducción del óxido ferroso-
10 férrico formado; caracterizado por que se trabaja en
presencia de catalizadores de la clase citada que con-
tienen una adición de arsénico o antimonio o sus com-
binaciones.

15 2º. Un procedimiento para la transformación
de óxido de carbono con hidrógeno.

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

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

Madrid a -5 JUL 1943

P. A.

Ministerio de Hacienda

Por Rector