

162224

162224

P. 2.781 :

A.Syp 02 12365

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



- 6 JUL 1943

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 N. V. Internationale Koolwaterstoffen
Synthese Maatschappij, entidad holandesa estable-
cida en Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, HOLANDA,
por

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE
"HIDROCARBUROS".

El invento se refiere a un procedimiento pa-
ra obtener hidrocarburos con más de un átomo de car-



162224

bono por molécula, mediante transformación catalítica de óxido carbónico con hidrógeno.

Sabido es que la transformación del óxido carbónico con hidrógeno para formar hidrocarburos de más

5 de un átomo de carbono por molécula (síntesis) se puede realizar con catalizadores de cobalto lo mismo que con catalizadores de hierro o níquel. Los catalizadores de cobalto se obtienen en general por precipitación de soluciones de sales de cobalto, y reducción

10 de los precipitados secos con hidrógeno a temperaturas moderadamente elevadas, al paso que los catalizadores de hierro se pueden obtener también por simple reducción de combinaciones de hierro precipitadas, pero asimismo por concreción de hierro, o por combinaciones

15 de hierro reducibles en presencia de hidrógeno, o por fusión de hierro en la corriente de oxígeno y subsiguiente reducción del óxido ferroso-férrico formado. En presencia de los catalizadores de cobalto, la síntesis se realiza en general a temperaturas

20 entre 180 y 190° C, y en cambio, en presencia de catalizadores de hierro preparados por precipitación, lo mejor es trabajar a 230 a 250° C, al paso que con catalizadores de hierro concrecionados o fundidos se emplean temperaturas entre unos 280 y 320° C.

25 También los resultados obtenidos son distintos por muchos conceptos; es digno de observarse ante todo que con catalizadores de cobalto se logran mejores trans-

16 JUL



162224

formaciones y productos considerablemente mas saturados que con los catalizadores de hierro. También se han propuesto ya catalizadores preparados por reducción de una mezcla de óxido férrico y óxido de cobalto, y que por tanto contienen hierro y cobalto al propio tiempo. Pero con estos catalizadores no se consiguen grandes rendimientos.

5

10

15

20

25

Ahora se ha descubierto que en la mencionada transformación se obtienen valiosos productos en muy buen rendimiento si se emplean mezclas de distintos catalizadores, preparados separadamente y puesto cada uno de por sí en forma de granos, siendo por lo menos uno de ellos un catalizador de hierro. Los distintos granos de las mezclas así preparadas contienen únicamente un catalizador preparado de la misma forma; por consiguiente no deben componerse ellos mismos de mezclas de distintos catalizadores preparados separadamente, como las que se obtienen, por ejemplo, amasando o moliendo juntos distintos catalizadores preparados separadamente y con subsiguiente granulación de la mezcla. Se emplean mezclas de catalizadores de níquel y catalizadores de hierro lo mismo que las de catalizadores de cobalto y catalizadores de hierro. Pero también se pueden emplear en mezcla entre sí catalizadores sólo con hierro como componente activo, obtenidos de distinta manera, o que contengan diversas substancias como activadores, o unos y otros, por ejemplo, una mez-



162224

5 cla de un catalizador de hierro granulado obtenido por precipitación y simple reducción con un catalizador de hierro triturado, obtenido por concreción o por fusión, o una mezcla de este catalizador de concreción con catalizador de fusión.

10 Son muy ventajosas, por ejemplo, las mezclas de catalizadores de cobalto y catalizadores de hierro. Aquí se puede trabajar a temperaturas casi tan bajas como con catalizadores de cobalto solos, o sea a unos 190-200° C, y se obtienen también muy buenos rendimientos de hidrocarburos líquidos y sólidos de unos 100-115 g por m³ de gas de síntesis. Pero los hidrocarburos tienen, en contraposición con los productos obtenidos con catalizadores de cobalto solos, un gran contenido de combinaciones no saturadas, pero estables (esto es, que no se resinifican), de manera que la fracción de los productos que hierve dentro del campo de ebullición de la bencina, se puede emplear sin mas elaboración como combustible de motor despues de separar las partes restantes. Este resultado es tanto mas sorprendente cuanto que era de esperar que la mezcla de catalizadores no tuviera una temperatura común de transformación, esto es, por ejemplo, que la mencionada temperatura fuera demasiado baja para el catalizador de hierro, pero demasiado alta para el catalizador de cobalto. Por consiguiente, en la forma descrita y a temperatura relativamente baja, se puede obte-

15

20

25



-6 JUL

162224

ner en absoluto con catalizadores de cobalto, y que con los catalizadores de hierro solos no se obtiene mas que a temperatura considerablemente mas alta. Como de esta manera con un catalizador de hierro se puede
5 trabajar a temperatura considerablemente mas baja que hasta ahora, también la transformación del gas de síntesis en metano y homólogos gaseosos del mismo se reduce en amplia medida, y en cambio aumenta la formación de hidrocarburos líquidos y sólidos.

10 Las mezclas de catalizadores se preparan adecuadamente fuera del horno de síntesis, y luego se cargan en el mismo. La proporción de la mezcla puede oscilar dentro de amplios límites. Se pueden emplear mezclas con 5-10 % de volumen, así como mezclas de 90-95 %
15 de volumen de catalizador de cobalto (y el resto catalizador de hierro). Lo mismo puede decirse de las mezclas compuestas de catalizadores de hierro precipitados y catalizadores de hierro concrecionados u obtenidos por fusión.

20 Como componentes de las mezclas pueden emplearse todos los catalizadores conocidos, adecuados para la síntesis de la bencina. Si los catalizadores no pueden ser reducidos por el mismo gas de síntesis en las condiciones de transformación, la reducción puede
25 tener lugar en una operación de trabajo antes o después de la mezcla. Las mezclas de catalizadores de hierro precipitados y obtenidos por fusión pueden reducirse en



-6 JUN 1950

162224

común a 450-500° C con hidrógeno, al paso que los catalizadores de cobalto precipitados y los catalizadores de hierro concrecionados se someten adecuadamente a la reducción por separado antes de mezclarlos, por ejemplo, a 350 y 600° C respectivamente.

En presencia de las citadas mezclas de catalizadores, la síntesis se puede realizar a la presión ordinaria, o también a las presiones mas altas que se quiera, por ejemplo, de 5 a 25 atm. Las temperaturas empleadas en cada caso dependen de la composición del catalizador. Con mezclas de catalizadores de cobalto y catalizadores de hierro, lo mejor es trabajar en general entre 190 y 210° C; con mezclas de catalizadores de hierro precipitados y los mismos concrecionados u obtenidos por fusión, es mejor trabajar entre 220 y 260° C; con mezclas de catalizadores de hierro concrecionados y los mismos obtenidos por fusión, conviene trabajar entre 260 y 320° C, y con mezclas de catalizadores de níquel y catalizadores de hierro, la mejor temperatura es la de 190 a 220° C. La temperatura mas adecuada en cada caso particular se puede determinar fácilmente por algunos ensayos previos. Si el catalizador contiene grandes cantidades de cobalto, es conveniente trabajar a la presión ordinaria o poco aumentada; para las mezclas de catalizadores que solo contienen hierro como componente activo, se emplean adecuadamente presiones superiores a unas 5 atm.



162224

-6 JU

Los recipientes de transformación pueden tener la forma que se quiera, debiendo solo cuidarse de que el calor de la transformación se pueda derivar con suficiente rapidez. Adecuadamente el catalizador se coloca entre chapas o en tubos.

El gas de síntesis puede prepararse del modo que se quiera, por ejemplo por gasificación de coque, hulla o lignito o combustibles de menor valor, o por transformación de gas natural u otros gases con contenido de metano con vapor de agua, y en su caso ácido carbónico, o por combustión parcial de estos gases. La proporción de óxido carbónico e hidrógeno puede oscilar dentro de amplios límites, siendo, por ejemplo, de 2 : 1 a 1 : 3.

EJEMPLO 1

Se reducen 10 partes de volumen de un catalizador de cobalto compuesto de 46 partes de cobalto con 3 partes de óxido de torio y 5 partes de óxido magnésico, precipitado de la solución de los nitratos con potasa sobre 46 partes de Hieselgur y granulado, luego se mezclan con 90 partes de volumen de un catalizador de fusión de hierro triturado y reducido, con adiciones en total como de un 6 % de ácido silícico, óxido aluminico y óxido magnésico (obtenido por fusión de hierro y estas adiciones en la corriente de oxígeno), y se introducen en un horno tubular de varios tubos de 15 mm de diámetro hasta una altura de capa de 1,5 m



162224

(volumen total del catalizador: 7 litros). Ambos catalizadores tienen un tamaño de grano de 3 a 5 mm. Luego el horno se pone en funcionamiento con gas de agua (43 % CO, 51 % H₂, y el resto gases inertes) a una presión de 20 Atm., siendo la cantidad total de gas que pasa por hora de 700 litros (referidos a 0° C y 760 mm Hg. La transformación empieza a unos 180° C y a 198° C produce el mejor rendimiento de hidrocarburos líquidos y sólidos (114 g por m³ de gas de síntesis en un paso). A esto se añaden unos 15 g de hidrocarburos de C₃ y C₄ por m³ de gas de síntesis. Los componentes líquidos y sólidos de la mezcla hierven en un 58 % hasta 200° C. La fracción que hierve hasta 200° C contiene 46 % de hidrocarburos no saturados y tiene como índice de octano 64. El gas residual contiene aún como un 53 % de óxido carbónico e hidrógeno; en un segundo paso pueden obtenerse aún 30-35 g de productos líquidos y sólidos por m³ de gas de entrada del primer paso. Si se trabaja únicamente con el catalizador de cobalto, si bien a la misma temperatura de transformación se obtiene aproximadamente el mismo rendimiento, el producto no contiene entonces más que un 35 % aproximadamente de componentes que hierven hasta 200° C, de los cuales únicamente un 25 % son hidrocarburos no saturados. Con el catalizador de hierro solo, sería preciso trabajar a unos 300° C. Si se emplea un catalizador compuesto de los mismos metales u óxidos que el catalizador



5 mixto primeramente citado, pero obtenido por precipitación común de los distintos componentes de una solución de los nitratos de estos metales, se obtienen en un paso, en condiciones por lo demás iguales, solo unos 70 gr. de hidrocarburos líquidos y sólidos por m³ de gas de agua.

E J E M P L O 2

10 50 partes de volumen de un catalizador obtenido por precipitación y reducción subsiguiente y molido en granos de 3-5 mm, compuesto de 45 partes de hierro, 10 partes de óxido mangánico y 45 partes de kieselgur, se mezclan con 50 partes de volumen del catalizador de fusión de hierro preparado y empleado como en el ejemplo 1, y del mismo tamaño de grano, y se sigue trabajando en la misma forma. Aquí empieza la
15 transformación a 220° C, y a 234° C conduce al rendimiento máximo de 104 g de hidrocarburos líquidos y sólidos con unos 17 g de hidrocarburos de C₃ y C₄ por m³ de gas de agua en una operación. Los productos
20 líquidos y sólidos hierven en un 62 % hasta 200° C. La fracción que hierve hasta 200° C contiene 56 % de olefinas y tiene como índice de octano 68. El gas residual es de tal composición que del mismo, en un segundo paso, pueden aún obtenerse unos 30 g de productos
25 líquidos y sólidos por m³ (calculado con referencia al gas de entrada del primer paso). Aquí por la adición del catalizador de precipitación de hierro



162224

5 al catalizador de fusión de hierro, se reduce la temperatura de transformación de 300° a unos 230° ; empleando por separado las dos clases de catalizadores, los productos obtenidos tienen aproximadamente la misma composición. Si ambos catalizadores se muelen muy finamente, se mezclan y luego se emplean en igualdad de las restantes condiciones después de darles la forma que se quiera, solo se obtienen 65 g de hidrocarburos líquidos y sólidos por m³ de gas de agua. Los mismos resultados se obtienen si solo se muele el catalizador de fusión, se mezcla con el catalizador de hierro que ha precipitado en forma esponjosa, y se moldea.

10

-o- N O T A -o-

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

20 1^o - Un procedimiento para obtener hidrocarburos de más de un átomo de carbono por molécula, por la transformación catalítica de óxido carbónico con hidrógeno; caracterizado porque se trabaja en presencia de mezclas de distintos catalizadores, preparados separadamente y puestos en forma de granos cada uno de por sí, de los cuales por lo menos uno es un catalizador de hierro.

20

25

2^o - Un procedimiento según se reivindica en



1943

162224

el punto 1º., caracterizado porque se emplean mezclas de catalizadores de níquel o cobalto con catalizadores de hierro.

5 3º - Un procedimiento para la obtención de hidrocarburos.

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

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

Madrid, - 6 JUL 1943

P. A.

Alberto de Eizaburu
Per Poder