

162225

P. 2.783 :

A.Syp Oz 12807

162225



1943

6 JUL 1943

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de N. V. Internationale Koolwaterstoffen  
Synthese Maatschappij, entidad holandesa, estableci-  
da en Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda, por  
"UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER HIDROCARBUROS  
"COMPLEJOS, PARTIENDO DE OXIDO DE CARBONO  
"E HIDROGENO".

---

Para la obtención de hidrocarburos comple-  
jos, partiendo de óxido de carbón e hidrógeno, es co-



162225

nocido el empleo de catalizadores, en los cuales los  
metales de acción catalítica ya conocidos (hierro, co-  
balto, níquel o unos y otros) se aplican sobre masas  
portadoras porosas para conseguir una superficie ma-  
5 yor. Entre estas masas porosas ha dado especialmen-  
te buenos resultados el kieselgur, que para mejorar sus  
propiedades se somete por lo común a un tratamiento tér-  
mico previo a  $700 - 1.000^{\circ}$  C. Pero como, según es sa-  
bido, en la calidad del kieselgur se observan fácilmen-  
10 te diferencias, se ha pensado ya en emplear en su lu-  
gar como portador una sustancia de propiedades definidas  
y reproducibles. Al efecto parecen adecuados los ge-  
les de sílice de poros anchos, que a menudo se utili-  
zan para fines catalíticos, esto es, los geles cuyo  
15 volumen de poros activo se distribuye predominantemente,  
por ejemplo, de 80 a 90 %, en poros de diámetros  
entre 2 y  $43 \mu$ , porque estos geles son espe-  
cialmente adecuados para absorber soluciones de sus-  
tancias de acción catalítica. Sin embargo, las ma-  
20 sas portadoras a modo de geles utilizadas hasta aho-  
ra para obtener hidrocarburos partiendo de óxido de  
carbóno e hidrógeno, tienen a menudo una actividad  
insuficiente porque no se conocían los puntos de vis-  
ta que deben seguir al elegir las masas porosas.

25 Ahora se ha descubierto que en la obtención  
de hidrocarburos partiendo de óxido de carbono e hidró-  
geno se logran excelentes rendimientos, e iguales a  
los conseguidos con el mejor kieselgur como portador,



162225

5 si se parte de masas portadoras porosas compuestas de ácido silícico activo o silicatos activos en las cuales por lo menos el 30 %, y mejor por lo menos el 50 %, y adecuadamente del 60 al 85 %, del volumen de poros activos se compone de poros de diámetro entre 0 y 2  $\mu\mu$ . Entonces es de especial importancia que por lo menos el 15 %, y mejor por lo menos el 25 %, y adecuadamente del 30 al 60 % del volumen de poros activo, corresponda a poros de diámetro entre 0 y 1  $\mu\mu$ .

10 La distribución del diámetro de los poros se averigua adecuadamente de la manera descrita por Kugelka (ef. Kolloid Zeitschrift 55, 1931, pag. 129 y sig.). Para ello no se necesita preparar toda una isotermia de absorción. Por el contrario basta averi-  
15 guar el poder de absorción de la masa porosa para vapor de benzol de una corriente de hidrógeno a 18-20° C, corriente que a estas temperaturas tiene una saturación relativa de vapor de benzol de 1%, 10 % y 90 % respectivamente, puntos de saturación a los cuales, como es sabido, corresponden diámetros de poros de hasta  
20 1, 2 y 43  $\mu\mu$  respectivamente.

25 El volumen de poros calculados por el poder de absorción a una saturación relativa de 90 % se llama aquí "volumen activo de poros" no atendándose al volumen de poros "inactivo", que aun existe por encima del activo, y que solo aparece en la absorción a una saturación relativa más alta del 90 %.



162225

De las numerosas clases de geles de sílice sólo interesan las de poros estrechos. Para ello es de especial importancia preparar primero una sol homogénea ligeramente ácida, adecuadamente de un pH entre 2 y 5, con preferencia de 3 a 4,5, y en la gelatina obtenida dejando solidificar la sol, regular en el lavado, - en el cual debe tener lugar una amplia separación de las sales producidas al formarse la sol, - un pH entre 2 y 6, pero mejor entre 3 y 5. Al secarse los pedazos de gelatina se encogen formando granos de gel porosos sólidos, cuyo volumen de poros se distribuye en todo el diámetro en la proporción indicada.

También en la gelatina de ácido silícico o de alúmina y ácido silícico producida ácidamente se puede regular un pH inferior a 2, y con preferencia entre 1 y 2, siendo entonces adecuado no llevar demasiado lejos la desecación que ha de provocar el engorgamiento o formación de poros, sino a lo sumo hasta un contenido de agua de 20 a 40 %, de manera que, en un segundo lavado, una parte del ácido se separe de la masa parcialmente arrugada en tal medida que en ella exista un pH entre 2 y 5, y mejor entre 3 y 5, y luego secar de nuevo. Esta medida se recomienda tanto más cuanto mas alejado por debajo de 2 esté el valor pH. En efecto, si el agua existente en la gelatina pura o salina se reemplazara completamente por ácido sulfúrico concentrado y se realizara luego la formación de



1943

162225

5 poros por encogimiento completo, no se producirían geles de poros tan estrechos como los adecuados para el presente procedimiento. La regulación del valor pH más adecuado, entre 3 y 5, puede hacerse separando ácido de una gelatina fuertemente ácida o añadiendo ácido o ingredientes ácidos a una gelatina débilmente ácida o neutra o solo débilmente alcalina, adecuadamente durante el lavado.

10 Los geles puros, o en su caso con óxido metálico, pueden, eventualmente después de un tratamiento posterior en forma ya conocida, por ejemplo, por impregnación, pero ya al preparar la masa se le pueden incorporar sustancias adecuadas. Como adiciones de acción catalítica a la sol o el gel de sílice, se emplean para el presente objeto sustancias de acción catalítica ya conocidas, especialmente cobalto, hierro, níquel o unos y otros.

20 A menudo se puede conseguir una mejora ulterior de las masas portadoras, por un intenso lavado posterior o un tratamiento con ácidos (sulfúrico, clorhídrico, nítrico o fosfórico). En caso de tratamiento con ácido, - que según su intensidad tiene por objeto una separación total o parcial de óxidos metálicos o de otras sustancias solubles existentes en la masa, o una carga parcial de los poros con cantidades pequeñas de ácido, - debe luego lavarse también a fondo con agua  
25 destilada y secar, de manera que el producto final sea



162225

- 6 JU

5 neutro o solo muy débilmente ácido. Además, como masas portadoras, se pueden emplear también tierras de blanqueo naturales, así como las sustancias residuales, que resultan en la solubilización ácida de rocas, tierras, escorias o arcillas, por ejemplo con ácidos, como el sulfúrico, el clorhídrico, el nítrico o el sulfuroso, que contienen ácido silícico hidratado y alúmina y que se conocen con el nombre de "sustancias Si", lavadas a fondo, e los geles preparados con ellas siempre que los poros de dichas sustancias tengan la mencionada distribución de diámetros.

10

El rendimiento de hidrocarburos obtenidos con los catalizadores de poros finos reivindicados, en igualdad de las demás condiciones de trabajo, es muy superior a la cantidad que se obtiene con portadores de catalizadores de poros grandes.

15

#### E J E M P L O

100 partes de peso de un gel de sílice de poros pequeños, obtenido de una sol homogénea de pH = 3 a 4,5 y por lavado de la gelatina obtenida al solidificarse la sol hasta conseguir un pH entre 3 y 5 y desecación a 200-300° C, y cuyo volumen de poros activo se distribuye en un 35 % en poros de 0, a 1  $\mu\mu$  de diámetro, en 35 % en poros de 1 a 2  $\mu\mu$  de diámetro y en 30 % en poros de 2 a 43  $\mu\mu$  de diámetro (o sea en un 70 % en poros de 0 a 2  $\mu\mu$  de diámetro), se ponen, después de un calentamiento transitorio a temperatura com-

20

25



162225

5 prendida entre 700 y 1.100°C, en una solución de 200 partes de peso de nitrato de cobalto ( $(\text{CONO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ) en 2.000 partes de peso de agua; luego el cobalto, despues de añadir 175 partes de peso de carbonato potásico ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), disueltas en 2.000 partes de peso de agua, precipitará sobre el gel de sílice. Después de separar los componentes sólidos de la solución y de lavar la masa sólida, esta se seca a 110° C.

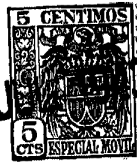
10 Haciendo pasar una mezcla gaseosa de 1 parte de volumen de óxido de carbono y 2 partes de volumen de hidrógeno, se consigue con una carga de paso de 1,3 litros de mezcla gaseosa por g de cobalto y hora a 194° C, un rendimiento de 100 g de hidrocarburos sólidos y líquidos por m<sup>3</sup> de gas de partida.

15 Un catalizador de cobalto preparado exactamente de igual modo, pero empleando un gel de sílice de poros anchos, da en las mismas condiciones únicamente un rendimiento de 70 g de hidrocarburos sólidos y líquidos por m<sup>3</sup> de gas de partida.

20 -o- N O T A -o-

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:

25 1º - Un procedimiento de obtener hidrocarburos complejos partiendo de óxido de carbono



162225

5 e hidrógeno, utilizando catalizadores que contienen como portadores ácido silícico activo o silicatos, caracterizado porque como portadores del catalizador, se emplean ácido silícico activo o silicatos, en los cuales el volumen de poros activo total se distribuye por lo menos en un 30 % y mejor por lo menos en un 50 %, pero adecuadamente en un 60-85 %, en poros de diámetro inferior a  $2\mu\mu$ .

10 2º -,Un procedimiento, según se reivindica en el punto 1º., caracterizado porque como portadores del catalizador se emplean ácido silícico activo o silicatos, en los cuales por lo menos el 15 %, y mejor por lo menos el 25 %, y adecuadamente del 30 al 60 % del volumen de poros activo corresponde a poros de diámetro inferior a  $1\mu\mu$ .

15 3º - Un procedimiento de obtener hidrocarburos complejos, partiendo de óxido de carbono e 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 ocho hojas escritas por una sola cara.

Madrid, -6 JUL 1943

P. A.

Alberto de Elzaburu

Por Poder