

1 92129

P.- 7928

A. 3041.



1950

1 92129

17 ABR. 1950

**MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

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

formulada el 15 de Marzo de 1950, con el n.º. 192.129

en

E S P A Ñ A

por **VEINTE** años

a nombre de **METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT**, entidad
alemana, establecida en **Bookenheimer Anlage 45, Frankfurt;**
s. n. Alemania por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE HIDROCARBUROS".

=====
=====

Para la obtención de hidrocarburos por hidrogena-



1950

1 92129

ción catalítica de óxido de carbono, por ejemplo, según
 Fischer-Tropsch, la cual, como es sabido, puede realizar-
 se también de forma que simultáneamente se produzcan canti-
 dades mayores o menores de combinaciones hidrocarbonadas,
 5 especialmente alcoholes, ácidos grasos y similares, se
 utilizan hornos de contacto en los cuales el catalizador
 se dispone entre elementos enriadores situados unos jun-
 to a otros y mantenidos a temperatura constante mediante
 agua a presión. Estos hornos de contacto constituyen
 10 construcciones especiales de fabricación relativamente
 difícil que, además, no pueden hacerse de un tamaño tan
 grande como se desee. La vida de un horno de contacto
 alcanza sólo a unos 5-10 años, ya que el agua hirviente
 a presión que sirve para el enfriamiento actúa de un modo
 15 muy corrosivo. El rendimiento de estos hornos que,
 en explotación continua sólo pueden cargarse con unos 100
 litros normales de gas de síntesis por litro de masa de
 contacto y hora, es pequeño. No pueden emplearse,
 por consiguiente, transformaciones de gas considerablemen-
 20 te mayores, porque con ello aparecería un aumento de la tem-
 peratura de reacción que conduciría a que en el lado de
 entrada del gas del horno aparecieran acumulaciones de ca-
 lor que podrían provocar separaciones de carbono y atas-
 camientos en el camino del gas. A mayores transfor-
 25 maciones de gas, la diferencia de temperatura entre las su-
 perficies de enfriamiento y el grano del material de con-
 tacto situado en el centro entre las superficies de en-
 friamiento, aumentaría tanto que aparecerían fenómenos
 de ignición, puesto que la derivación del calor desde es-



1 92129

te grano de contacto debe realizarse transversalmente al camino del gas a través de los granos de material de contacto hacia la superficie de enfriamiento.

5 Se ha logrado un aumento en el rendimiento haciendo circular el gas de síntesis en ciclo por el horno. Sin embargo, con ciclos de gas soportables desde el punto de vista económico no se llega a rebasar el doble del rendimiento normal.

10 Otros procedimientos conocidos, que trabajan con materiales de contacto granulados, mantenidos en suspensión por la corriente de gas, o con materiales de contacto en polvo que son mantenidos en suspensión por el gas de síntesis o desplazados por él a través del horno, hacen posibles ciertamente mayores rendimientos. Pero para estos
15 procedimientos deben emplearse también elementos refrigeradores para el material de contacto mantenidos a temperatura constante mediante agua a presión.

Otro procedimiento conocido renuncia al empleo de elementos refrigeradores para el material de contacto,
20 lo que consigue empleando cantidades grandísimas de gas en el ciclo. En este procedimiento se estima como admisible, por ejemplo, a una presión, de trabajo de aproximadamente 20 atmósferas de sobrepresión y materiales de contacto de hierro fundido, un aumento de temperatura del gas de 10 a 30° entre su entrada y su salida de la masa de
25 contacto. Esto implica, sin embargo, que deba mantenerse en el ciclo una cantidad 50-150 veces mayor del gas introducido nuevamente en la síntesis por unidad de tiempo.



1950

1 92129

Con ello el procedimiento resulta antieconómico, de modo que no ha llegado a practicarse.

Con el invento se consiga poder hacer trabajar a los hornos de síntesis con rendimiento muy elevado respecto a la carga de gas y a la producción, simplificando considerablemente a pesar de ello la construcción del horno y haciendo que el procedimiento sea especialmente económico. Según el invento se emplean para la síntesis de

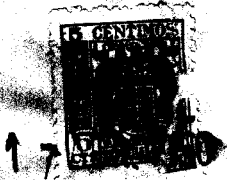
hidrocarburos por hidrogenación catalítica de óxido de carbono varias capas de contacto, es decir, al menos unas 5,

adecuadamente más, por las cuales se hacen pasar sucesivamente el gas que contiene óxido de carbono e hidrógeno, y la temperatura del gas entre su salida de una de las capas y su entrada en la siguiente se reduce. Esta disminu-

ción en la temperatura tiene como finalidad, derivar totalmente o en parte suficiente el calor de reacción que el gas ha absorbido en la capa de contacto recorrida, de modo que la temperatura de entrada y la temperatura de salida del gas puede mantenerse en cada capa de contacto al valor más adecuado. Se ha comprobado, en efecto, que

empleando muchas capas de contacto se evita el inconveniente fundamental del procedimiento conocido, que fracasa por la circulación, económicamente insoportable, de cantidades gigantescas de gas en el ciclo.

La regulación de la temperatura según el invento puede realizarse, por ejemplo, haciendo que el gas, después de salir de cada capa de contacto, pase ante superficies de enfriamiento. Los condensados líquidos que



192129

gotean de la capa de contacto o que se forman en las superficies de enfriamiento, pueden retirarse en forma en sí conocida antes de la entrada del gas en la siguiente capa de contacto.

5
10
15
20
25

Adecuadamente se trabaja de tal modo que solo sea separada de la síntesis una parte del gas de reacción caliente que sale de la última capa de contacto; para trabajarlo en la forma conocida, pero cargando la otra parte, en su caso después de separar eventuales productos líquidos, como parafina, sin enfriamiento considerable, a través de un inyector de ciclo o similar e introduciéndola en estado caliente de nuevo en la primera capa de contacto, experimentando el gas del ciclo, en su camino desde la última capa de contacto a la primera, una disminución de temperatura de unos 10-15°, provocada por pérdidas de calor naturales. En la primera capa de contacto, el gas del ciclo puede reaccionar de nuevo. La velocidad del gas en el contacto y el volumen de la capa de contacto se calculan del tal modo que aparezca un aumento de temperatura dentro de la primera capa de contacto de aproximadamente 5-15°, y el gas de salida se enfría antes de la entrada en la capa de contacto siguiente por medio de los elementos enfriadores descritos, en su caso también con adición de cantidades correspondientes de gas nuevo frío, en tal medida que resulte aproximadamente la misma temperatura que a la entrada en la capa de contacto precedente. De igual modo se trabaja con las capas de contacto sucesivas. La transformación en el $CO + H_2$ que entran en la capa de



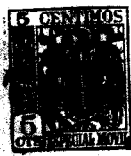
192129

5 contacto se mantiene según el invento por debajo de 2%,
adecuadamente a 0,3-1% de la cantidad total de gas en-
trante, de modo que, por consiguiente, en la capa de con-
tacto sólo tenga lugar una modificación muy pequeña de la
composición del gas, y la reacción sea parada por el rápi-
do paso del gas, antes de que puedan aparecer aumentos de
temperatura perjudiciales.

10 El enfriamiento del gas entre las capas puede te-
ner lugar por elementos enfriadores solamente, los cuales
son refrigerados adecuadamente con agua hirviendo a presión
o por aceite hirviendo. En este caso, la cantidad total
del gas nuevo introducido en la síntesis puede añadirse en
estado calentado a los gases calientes que se llevan por
el ciclo, antes de la entrada en la fase primera.

15 Una ventaja ulterior puede lograrse por el hecho, según el
invento, de que se introduce el gas nuevo en estado frío
distribuido entre las diversas capas de contacto en el
horno de contacto. Por la adición de gas nuevo frío
o caliente, pero no hasta la temperatura de reacción, a los
20 gases llevados a través del horno, de contacto, aparece
asimismo una disminución de la temperatura de estos gases
entre su salida de una capa de contacto y su entrada en
la capa de contacto siguiente, por la cual puede hacerse
inofensiva una parte del calor de reacción.

25 El procedimiento según el invento puede perfeccionarse
se además por el hecho de que en lugar de gas nuevo frío
o junto con éste, se alimenta gas de ciclo frío entre
las distintas fases. El gas de ciclo frío puede



1950

192129

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

5 obtenerse por derivación de una corriente parcial del gas de salida del horno y enfriamiento, por ejemplo, a la temperatura ambiente. Con ello, a consecuencia del enfriamiento, se separan parafinas, aceites y agua de reacción, de modo que el gas de ciclo que entra en el horno esté casi libre de productos de reacción de la síntesis. La presión parcial en agua y en productos de reacción dentro del horno de síntesis se reduce muy considerablemente, por tanto, mediante esta forma de realización del invento, de modo que, por una parte, se evita un frenado de la reacción determinado por grandes concentraciones de estas materias en el gas a transformar, lo cual conduce al aumento del rendimiento del material de contacto y a la disminución en la formación de metano. Por otra parte, se aumenta la resistencia a la detonación de los combustibles producidos, porque se suprime en su mayor parte la hidrogenación de las olefinas formadas por la síntesis, las cuales son devueltas al horno en gran parte si sólo se mantiene en el ciclo el gas caliente. Empleando una relación de gas nuevo a gas de ciclo frío de 1 : 3 hasta aproximadamente 1 : 5 - según la temperatura de reacción en la síntesis- todo el calor de reacción puede ser absorbido por este gas frío y conseguirse entre cada dos capas de contacto una disminución de temperatura suficiente de los gases, de modo que puede renunciarse al empleo de otros medios para enfriar los gases entre las capas. Calculando en forma correspondientemente grande el ciclo de gas frío, que por arriba está limitado por los coeficientes de relación que se acaban

5

10

15

20

25



1 92129

de indicar, a no ser que el gas fuera calentado por ejemplo hasta 50-100° - las cantidades del ciclo de gas caliente pueden reducirse eventualmente, lo cual es especialmente recomendable si se concede importancia a un contenido extraordinariamente grande de olefinas en los productos y, con ello, a un máximo de la resistencia a la detonación de los combustibles a producir, o especialmente si deben obtenerse muchos productos originados. El ciclo de gas caliente puede suprimirse por completo, si se emplea un número suficientemente grande de capas de contacto, por ejemplo, 15-30 capas o más. El número de capas de contacto, la relación de gas caliente + ciclo de gas frío a gas nuevo y el aumento de temperatura permitido dentro de una capa de contacto están entre sí en relación fácil de dominar físicamente. Cuanto mayor sea el número de capas de contacto, tanto menor pueden mantenerse las cantidades de gas del ciclo a transportar y puede trabajarse con diferencia de temperatura tanto menor entre la entrada y la salida de cada capa de contacto, lo cual conduce a instalaciones baratas y a grandes rendimientos en la realización de la síntesis; ya que los gastos de instalación son fuertemente influenciados por las instalaciones para el transporte del gas y los grupos refrigeradores pertenecientes a las mismas. Por otra parte, la formación de metano es disminuida y con ello es aumentado el rendimiento, si se trabaja con pequeñas diferencias de temperatura entre la entrada y la salida del gas en cada capa de contacto. La diferencia de temperatura que ha de mantenerse entre la

5
10
15
20
25



192129

5 entrada y la salida, puede, por lo demás, elegirse tanto mayor
cuento más fuerte sea la disminución en la concentración en
CO y H₂ del gas dentro de la capa de contacto. El pro-
cedimiento según el invento trabaja, por tanto, con espe-
cial ventaja si se opera con transformaciones de gas muy
elevadas, es decir, si aproximadamente el 90-98% del CO + H₂
presente en el gas nuevo es transformado a su paso por to-
das las capas de material de contacto. De este modo,
10 el contenido inerte del gas de ciclo resulta tan alto que
el gas que entra en una sola capa de contacto contiene to-
avía sólo poco CO + H₂ por ciento y aparece una fuerte caída
de la concentración dentro de la capa de contacto que con-
duciría a una disminución de la velocidad de reacción den-
tro de la capa de contacto, si no se creara mediante el in-
15 vento una característica creciente de temperatura en la
dirección del paso del gas. En el procedimiento según
el invento se llega por consiguiente a adaptar la temperatu-
ra de los distintos granos del material de contacto a la
concentración en CO + H₂ que reina en cada caso en sus
20 alrededores y con ello a conseguir un rendimiento unifor-
me en todos los granos del material de contacto dentro
de la capa, lo cual no era posible en los hornos de contac-
to hasta ahora empleados para las síntesis de Fischer -
Tropsch.

25 Si se trabaja, por ejemplo, con un gas de sínte-
sis de 88% en CO + H₂ y se logre una transformación de 93%
del óxido de carbono e hidrógeno contenidos en el gas,
entonces el calor de reacción corresponde a un aumento de



1950

192129

5
10
15
20
25

temperatura del gas de síntesis de 1400° . Si se quiere admitir desde la entrada del gas a la salida del gas en cada capa de contacto, sólo un aumento de temperatura de, por ejemplo, 14° , entonces en este caso, en el procedimiento conocido, sería necesaria una cantidad de gas de ciclo que absorbe el calor de reacción, que alcanzaría 100 veces la cantidad de gas nuevo empleada. Como las modernas instalaciones de síntesis trabajan hasta unos 200.000 m^3 de gas nuevo por hora, habría que aportar por tanto $20.000.000 \text{ m}^3$ de gas de ciclo por hora lo cual, incluso con los medios más modernos, apenas habría de resultar posible. En el procedimiento según el invento para trabajar 200.000 m^3 normales de gas de síntesis por hora sólo son necesarios unos $1.060.000 \text{ m}^3$ normales de gas frío, a fin de derivar el calor de la reacción. Este gas frío es calentado en las distintas capas de contacto por mezcla con el gas de salida en cada caso de una capa precedente, por ejemplo, de 30 a 280° , con enfriamiento simultáneo del gas de salida de la capa de contacto precedente, desde, por ejemplo, 295 a 280°C . En este ejemplo, se prevén 25 capas de contacto. Empleando medios adicionales, por ejemplo, enfriamiento indirecto entre las capas, la cantidad de gas frío puede reducirse todavía considerablemente. El número de las capas puede disminuirse además, por ejemplo, hasta 12, por el hecho de que, como ya se ha dicho, se dispone un ciclo de gas caliente a través de todas las capas. La elección del número de capas y de las cantidades de los gases caliente y frío que se conducen en el ciclo, puede



192129

determinarse en los distintos casos por comparación de los gastos de la compresión del gas, por una parte, y los gastos del volumen del horno, por otra.

El procedimiento según el invento, tiene además la ventaja de que las condiciones de trabajo, por ejemplo, la carga del horno de contacto expresada en m^3 transformados de $CO + H_2$ por Kgr. de masa de contacto y día y las cantidades de los gases calientes conducidos en el ciclo, pueden modificarse en-tre límites bastantes amplios.

Con ello resulta posible influir en la composición de los productos de reacción. Si, por ejemplo, se trabaja según el invento con alta temperatura de reacción y ciclos relativamente grandes de gas caliente y, especialmente, de gas frío, manteniendo constante la diferencia de temperatura entre la entrada y la salida del gas en cada capa de contacto, entonces se obtienen productos ricos en olefinas, resistente a la detonación. El material de contacto queda seco en este caso, de modo que se asegure una elevada velocidad de reacción. Con ello puede trabajarse bajo presión normal o bajo presión elevada, por ejemplo, de 20 atm. o más.

Sin embargo puede ajustarse la síntesis también para una elevada obtención de parafinas. Se trabaja entonces a una temperatura tan reducida de, por ejemplo, 180 - 250° C, que el gas residual derivado del ciclo de gas caliente o de gas frío que sale del horno de contacto, contenga todavía aproximadamente 20 - 60% de $CO + H_2$, de modo que la transformación total en $CO + H_2$ quede por debajo de 80%.



19 FEB 1950

192129

adecuadamente a 80 - 70%. Se montan entonces adecuadamente, por ejemplo, dos o más hornos de contacto sucesivamente para seguir trabajando en el horno u hornos siguientes el gas transformado parcialmente en un horno.

5 En el procedimiento según el invento los ciclos de gas, por ejemplo, el ciclo de gas caliente pueden ajustarse también de modo que el gas que llega a reacción en el material de contacto tenga un elevado contenido, por ejemplo, de 80 - 90% en gases inertes (dióxido de carbono, nitrógeno y metano) incluso empleando un gas de partida de alto porcentaje. Esto tiene la ventaja de que el gas que abandona el horno de contacto está prácticamente reaccionado por completo, de modo que se trabaje con una síntesis de una sólo fase. Con ello, se simplifica y abarata toda la
10 instalación así como la separación de los productos de reacción. Además, se logra con ello excluir con seguridad los fenómenos de ignición en el material de contacto, incluso a una carga muy elevada del mismo.

La granulación del material de contacto puede ser la habitual, por ejemplo, de 2 a 10 mm. En muchos casos, por ejemplo, a carga de gas muy elevada puede emplearse también una granulación todavía más gruesa, lo cual es ventajoso, por ejemplo, porque es menor la pérdida de presión en las capas de contacto. Pero se puede trabajar también con masas de contacto en polvo, por ejemplo, de tal modo que el material de contacto se mantenga en suspensión por el gas introducido en dirección de abajo hacia arriba. Pero, en el caso de trabajar con material de contacto en sus-
20
25

192129

pensión, se puede, utilizar también una granulación mayor del material de contacto, por ejemplo, de 2 - 10 mm.

En estos casos, la velocidad del gas debe ser siempre muy grande, a fin de conseguir que la masa de contacto flote, lo cual no ofrece dificultades, sin embargo, ajustando correspondientemente el número de fases y las cantidades de gas en el ciclo.

El número de las capas de contacto que han de presentarse en el horno de contacto puede modificarse con la cantidad del gas caliente que se mantiene en el ciclo.

Empleando cantidades menores de gas caliente se combina adecuadamente una multiplicación del número de capas de contacto, sin que por ello deba modificarse, sin embargo, las cantidades de gas frío empleadas a igual carga con gas nuevo de síntesis.

La cantidad de gas frío se distribuye adecuadamente sobre las distintas capas de material de contacto de modo que en cada capa de contacto el aumento en la temperatura del gas desde la entrada del gas a la salida sea el mismo.

El gas frío es conducido por consiguiente, a cada capa de contacto en cantidades uniformes. Pero se pueden también modificar durante el funcionamiento las cantidades de gas frío, por ejemplo, con fluctuaciones uniformes o no de la aportación de gas frío, o conduciendo alternativamente gas frío y gas de síntesis nuevo así como, en su caso, diversas mezclas de gas nuevo y gas frío a través de las capas de contacto, o alimentando a las diversas capas de contacto, cantidades diferentes de gas nuevo o de gas frío o



1 92129

de una mezcla de ambos.

Por modificación de las cantidades de gas frío devueltas al proceso y por mantenimiento de las cantidades añadidas de gas nuevo a la misma cuantía, es posible también, por ejemplo, variar la relación de consumo de CO y H₂. Si se aumenta la cantidad del gas frío devuelto, el consumo de hidrógeno se hace mayor, con lo cual aumenta la concentración en óxido de carbono en el gas de reacción. Por consiguiente, disminuye la formación de metano y aumenta el contenido de olefinas y combinaciones oxigenadas en los productos de reacción. Si se reduce, por otra parte, la cantidad de gas frío en relación al gas nuevo, entonces se obtienen resultados contrarios, vista la composición del gas devuelto. El contenido del gas de reacción en hidrógeno resulta mayor y se producen en mayores cantidades hidrocarburos saturados.

Otra posibilidad, dada por modificación de la cantidad de gas frío devuelta, consiste en que la composición del gas final obtenido en la síntesis, puede ajustarse en lo que respecta a su especial idoneidad para su empleo subsiguiente. Por ejemplo, el gas final contiene cantidades considerables en hidrógeno y oxígeno de carbono si la síntesis, como ya se ha dicho, está ajustada para obtener grandes rendimientos en parafina. En este caso, el contenido en hidrógeno del gas final en relación a su contenido en óxido de carbono puede ajustarse por cálculo adecuado de la circulación de gas frío, de modo que se obtenga un gas que pueda ser utilizado para una síntesis en uno o más

17A



192129

hornos de contacto adicionales cargados con catalizadores de cobalto o de hierro.

También es posible una modificación de las cantidades de gas frío conducidas en el ciclo en el procedimiento según el invento. Si, por ejemplo, el gas que sale de una capa de contacto, se hace pasar junto a superficies enfriadas por agua hirviente, antes de que entre en la capa de contacto siguiente es posible por modificación correspondientemente de la magnitud de las superficies de enfriamiento enfriadas y de la corriente de gas frío, derivar el calor de reacción en las superficies de enfriamiento y transformar este calor en vapor de agua y ello más o menos completamente. Incluso el enfriamiento directo puede realizarse en medida tal que sobre la corriente de gas frío y se dirijan sólo a las capas de contacto gas caliente de ciclo y gas de síntesis nuevo.

El material de contacto puede emplearse sucesivamente en las diversas capas, por ejemplo, las capas en que entra primero el gas caliente pueden hacerse trabajar con material de contacto más antiguo y las capas siguientes con material de contacto cada vez más nuevo. Por ejemplo, si el material de contacto se dispone en inserciones, de modo que, con relativa facilidad, adecuadamente empleando un gas protector, por ejemplo, ácido carbónico, pueda llevarse a las inserciones de una a otra capa de contacto o en el horno, y retirarse de ellas. Esta disposición tiene ventajas incluso si el contacto queda en la misma capa durante toda su vida útil.



192129

Una realización especialmente ventajosa del horno de contacto según el invento consiste en emplear recipientes cilíndricos horizontales u oblicuos, en los cuales se disponen vertical u oblicuamente las distintas capas de material de contacto entre tanques, listones de fusión o paredes similares permeables al gas. Como en tal disposición de las diversas capas de material de contacto existe el peligro de un apilamiento de la masa en el transcurso del tiempo de servicio, con lo que podrían resultar corto-circuitos de gas, se puede, según el invento, determinar un cierre de las distintas capas de contacto por arriba mediante un cuerpo de fácil movilidad, impermeable al gas, que descanse con su peso propio sobre la masa de contacto. Por ejemplo, se recomienda disponer en los tubos de carga para la masa de contacto, de los cuales está provisto la caja para la capa de contacto, cuerpos libremente móviles en forma de émbolo que, al resbalar la masa de contacto, desciendan también y de este modo impiden la formación de corto-circuitos de gas. No es posible llenar completamente la abertura de los tubos con masa de contacto, ya que entonces el gas fluiría más despacio en la parte de la masa de contacto que llena los tubos y permanecería más tiempo que en las restantes partes de la masa de contacto. Por este mayor tiempo de permanencia del gas en los tubos podrían iniciarse fenómenos de recalentamiento que se continuarían sobre toda la masa de contacto y podrían hacer imposible el trabajo de síntesis.

Entre las distintas capas de contacto dispuestas

vertical u obliquamente, y con el fin de enfriar el gas antes de su entrada en la capa siguiente, pueden disponerse enfriadores a modo de láminas o de tubos, en los cuales, como medio refrigerante, se utiliza adecuadamente agua a presión hirviente, o aceite hirviente. Si entre las capas se realiza una sportación de gas frío, se cuida ventajosamente de una mezcla cuidadosa de este gas con el gas restante, a fin de evitar diferencias locales de concentración, que podrían dar origen al recalentamiento de la masa de contacto.

Si en la síntesis se producen hidrocarburos de elevado punto de ebullición, como parafinas y similares, que se condensan a la temperatura de la síntesis y gotean desde la capa de contacto, el horno horizontal ofrece la ventaja, frente al horno vertical, de que la derivación de esta parafina es en general más sencilla. Solo se preciese unir la parte más baja del horno de contacto o de las distintas secciones de contacto con un derivador del condensado.

Nó son necesarias otras medidas; especialmente queda excluido el goteo, que aparece en los hornos verticales de parafina o productos líquidos similares de la síntesis desde una capa a la otra, por la disposición de las capas verticales en hornos horizontales. Con ello se garantiza también una velocidad de reacción uniforme en todas las capas.

Con el procedimiento según el invento pueden, por lo demás combinarse todas las medidas adicionales que se emplean en los procedimientos conocidos de hidrogenación catalítica de óxidos de carbono. Por ejemplo, pueden

192129

emplearse materiales de contacto de hierro, cobalto o níquel, obtenidos en forma conocida. El hecho de que en el procedimiento según el invento el calor de reacción de las síntesis pueda aparecer en gran medida en los gases de salida del horno de contacto, permite, en contraposición a los hornos antiguos de la síntesis de Fischer-Tropsch, el empleo de medidas que tienden a emplear este calor para otros procesos de trabajo, por ejemplo, para la expulsión de aceites de lavado cargados, como se producen en la obtención de bencina partiendo del gas residual de la síntesis.

En el dibujo se representan esquemáticamente y a modo de ejemplo tres hornos de contacto diferentes según el invento.

La figura 1 es una sección vertical a través de un horno vertical, la figura 2 muestra la disposición de superficie de refrigeración en otro horno vertical. En la figura 3 se representa un horno horizontal, a modo de ejemplo, en sección vertical, y en la figura 4 en vista lateral.

Según el ejemplo de ejecución de la figura 1, se emplean dos ciclos de gas, a saber, una corriente de gas caliente 1 y una corriente de gas frío 2. En 3 se alimenta gas nuevo a la instalación. El gas residual abandona la instalación por la tubería 4. 5 es el soplador para el gas caliente, 6 la máquina soplante para el gas frío. El generador de vapor 7 y la instalación de condensación 8 sirven para enfriar el gas que llega por la tubería 9 y para la obtención de los productos de reacción.

1 92129

De la corriente de gas frío 2 se bifurcan corrientes parciales por los tubos 10 en las distintas secciones 11 del horno de contacto que están formadas por los fondos perforados 12 que soportan las capas de contacto.

5 En las secciones se disponen instalaciones 14 para la mezcla a fondo del gas que pasa por el horno con las diversas corrientes parciales del gas frío. En 13 el gas de síntesis cargado con los productos de reacción sale del horno. En 15 es introducido el gas caliente. 16 es

10 un horno que sirve para calentar el gas al poner en marcha la instalación. La división del gas que sale del horno en gas caliente, gas frío y gas residual, la aportación de gas de síntesis nuevo y el ajuste de la temperatura del gas frío y el gas caliente se realizan de modo que la mezcla de

15 gas frío y de los gases que salen por los fondos perforados de la sección superior, tenga en cada sección la temperatura prescrita que, o bien es igual en todas las secciones o puede aumentar de capa a capa uniformemente o según reglas determinadas, esto último, por ejemplo, en el caso

20 de que para el procedimiento se utilicen materiales de contacto de edad distinta. El aumento de la temperatura en cada capa de contacto pueda mantenerse a un valor reducido. En general, son admisibles diferencias de temperatura entre la entrada y la salida del gas en las diversas capas de contacto de unos 10 - 30°.

25 El procedimiento según el invento, permite una carga de gas 5-15 veces mayor que la que puede emplearse en la conocida síntesis de Fischer-Tropsch. En ella,

1 92129

si se desea y de acuerdo con el invento, el gas puede ser transformado prácticamente sin residuo en un solo horno; de modo que sobra entonces una síntesis en varias fases. También, el horno de contacto según el invento es considerablemente más barato y más sencillo que los tipos conocidos y ya no se precisa hacerlo construir en fabricas especiales.

La figura 2 muestra un horno de contacto provisto de refrigeración indirecta. El gas conducido por las capas de contacto 11 en dirección de arriba hacia abajo, es llevado después de su salida del material de contacto, primero a superficies de enfriamiento 20 y 21, fluyendo, por ejemplo, primero de arriba abajo y luego de abajo arriba. Luego llega a la capa de contacto siguiente, que atraviesa después de la adición de gas nuevo de síntesis y, en su caso, de gas frío. En el horno horizontal según las figuras 3 y 4, las capas de contacto 23 están yuxtapuestas dentro de un depósito de presión 24. Las capas de contacto están entre paredes 25 y 26 permeables al gas. Entre las capas de contacto se disponen serpentinas de enfriamiento 27, que están en comunicación, mediante tubos de alimentación 29, con el acumulador de vapor 30. 31 son alimentaciones de gas nuevo. 32 y 33 son disposiciones para un ciclo de gas caliente. Por la tubería 34 fluye el gas residual el cual se sigue trabajando en instalaciones de condensación conocidas.

En el procedimiento según el invento pueden emplearse catalizadores conocidos que contengan cobalto, níquel o

192129

hierro y activadores y sustancias portadoras o similares que se utilizan en la síntesis de Fischer-Tropsch o en otros procedimientos conocidos para la obtención de hidrocarburos. En los productos finales obtenidos por el nuevo procedimiento pueden existir combinaciones oxigenadas de hidrocarburos en cantidades variables. El porcentaje de estas combinaciones en los hidrocarburos obtenidos varía con el catalizador y las condiciones de reacción empleados. Por ejemplo, si se utilizan catalizadores de cobalto, las combinaciones oxigenadas de hidrocarburos en los productos finales pueden ascender sólo a un dos por ciento o incluso mucho menos. Los catalizadores de hierro producirán cantidades considerablemente mayores de estas combinaciones, hasta 20 - 50 por ciento, que, en su mayoría, consisten en alcoholes, ácidos grasos, cetonas, ésteres y similares.

El gas nuevo puede tener la misma composición y pureza que el gas que se emplea en otros procedimientos para la hidrogenación de óxidos de carbono.

EJEMPLO

Por ejemplo, un horno vertical de contacto con una altura de unos 30 metros, recibe un diámetro de p. ej., 3 metros y en el horno se disponen 12 rondos perforados sobre los cuales descansa un material de contacto granulada conocido en sí mismo. La altura natural del material de contacto en el rondo perforado superior puede ser por ejemplo, de 1,2 m., aumentando en dirección de la co-

1950

192129

rriente de gas conocida de arriba abajo, regularmente o según otros puntos de vista, por ejemplo, hasta 2,4 metros en el fondo más inferior.

5 La cantidad total de la masa de contacto presente en el horno, alcanza 50 m^3 . Está distribuida en las distintas capas de modo que la capa más superior contiene aproximadamente la mitad del volumen de masa de contacto presente sobre la capa más inferior. Las capas intermedias están regularmente escalonadas en cuanto se refiere a la cantidad del material de contacto. Esta disposición permite la elaboración de 100.000 m^3 normales de gas de síntesis por hora. Una instalación que, hasta ahora, necesitaba 100 hornos de contacto según el sistema de Fischer-Tropsch, precisa sólo por consiguiente 15 unos 6-8 hornos de contacto según el invento.

20 Por el ciclo de gas caliente son conducidos 60.000 m^3 n. del gas que sale del horno de contacto, por hora, desde el ventilador 1 de nuevo a la entrada de gas. En esta forma no tiene lugar un enfriamiento especial del gas. La caída de temperatura entre la salida del gas y la entrada del mismo es de aproximadamente 15° a consecuencia de las pérdidas térmicas inevitables. En el ciclo de gas frío se mueve por hora una cantidad de 46.600 m^3 n. de gas y el gas, después de la bifurcación del gas caliente va, a través de la producción de vapor y la condensación, al ventilador de ciclo, 2. Antes del ventilador se bifurca una cantidad de gas residual de aproximadamente 3600 m^3 n. por hora, que puede



192129
192,129

5 trabajarse en forma conocida. Detrás del ventilador el gas nuevo entra en la cantidad indicada. La cantidad de gas en el ciclo, aumentada a 53.000 m^3 n. por la adición de gas nuevo, se distribuye sobre las once capas de contactos inferiores y por la adición de gas frío el aumento de temperatura del gas admitido por capa de contacto es compensado en unos 15° . La distribución del gas frío sobre las distintas capas puede proceder, por ejemplo, según el esquema indicado en el dibujo.

10 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Alemania, el 10 de marzo de 1949, bajo el número p. 36.962 IVd/120, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de Propiedad Industrial.

- o - N O T A - o -

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

1º.- Un procedimiento para la obtención de hi-

192129

192,129

drocarburos y, en su caso, combinaciones hidrocarbonadas por hidrogenación catalítica de óxido de carbono, caracterizado porque el gas que contiene óxido de carbono e hidrógeno es conducido sucesivamente a través de varias capas de material de contacto y porque, después de la salida de una capa y antes de la entrada en la capa siguiente, experimenta una disminución de temperatura, empleándose adecuadamente un ciclo de gases no enfriados.

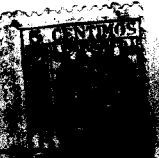
2º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º., caracterizado porque la disminución de temperatura del gas entre dos capas de contacto se realiza por enfriamiento indirecto y/o por mezcla con gases más fríos.

3º.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º y 2º, caracterizado porque el espesor de las capas de contacto siguientes se dimensiona mayor que el espesor de las precedentes.

4º.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º a 3º., caracterizado porque al emplear capas de contacto superpuestas el gas es conducido a través de las capas de contacto en dirección de arriba hacia abajo.

5º.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º a 4º., caracterizado porque la carga de gas se mantiene considerablemente mayor que en la síntesis de hidrocarburos según Fischer-Tropsch, por ejemplo, se aumenta a 5-15 veces o más.

6º.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º a 5º., caracterizado porque una parte del gas



1950

1 92129

**MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**

que abandona la síntesis es enriada y devuelta a la síntesis.

5 7º.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º a 4º., caracterizado porque se emplean dos ciclos de gas, siendo devuelto sin enfriamiento esencial el gas de uno de los ciclos, después de la salida de las capas de contacto y, en su caso, después de la separación de los productos de reacción líquidos, por ejemplo, parafinas, y el gas del segundo ciclo, después de la salida de las capas de contacto y enfriamiento, por ejemplo, a la temperatura ambiente, es libertado de una parte de los productos de reacción y, en su caso en mezcla con gas nuevo para regular la temperatura, se añade en la entrada de las capas de contacto distribuido entre las diversas capas de contacto.

10

15

8º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 6º., caracterizado porque los gases de ciclo calientes, no enriados, son conducidos sucesivamente por todas las capas de contacto.

20 9º.- Un procedimiento para la obtención de hidrocarburos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede representado en el dibujo que se acompaña, y con los fines que se han especificado.

25 Esta Memoria consta de veinticinco hojas escritas por una sola cara.

Madrid a 7 de Mayo de 1950

P.A.

Alberto de Elzaburu

Por Poder

Ch/-

192129/192129



Fig. 1

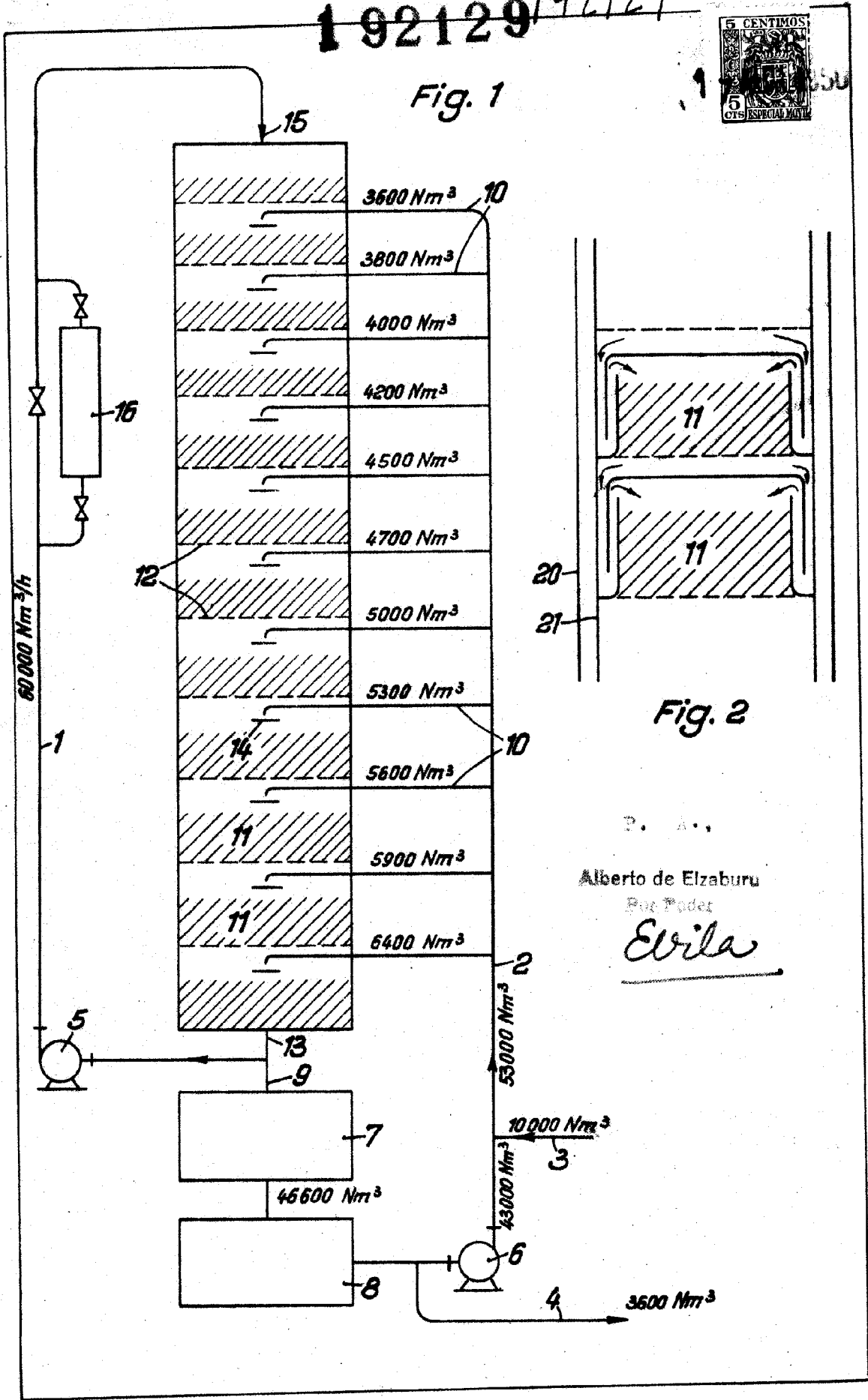


Fig. 2

Alberto de Elzaburu
Por Poder

Evila

192129

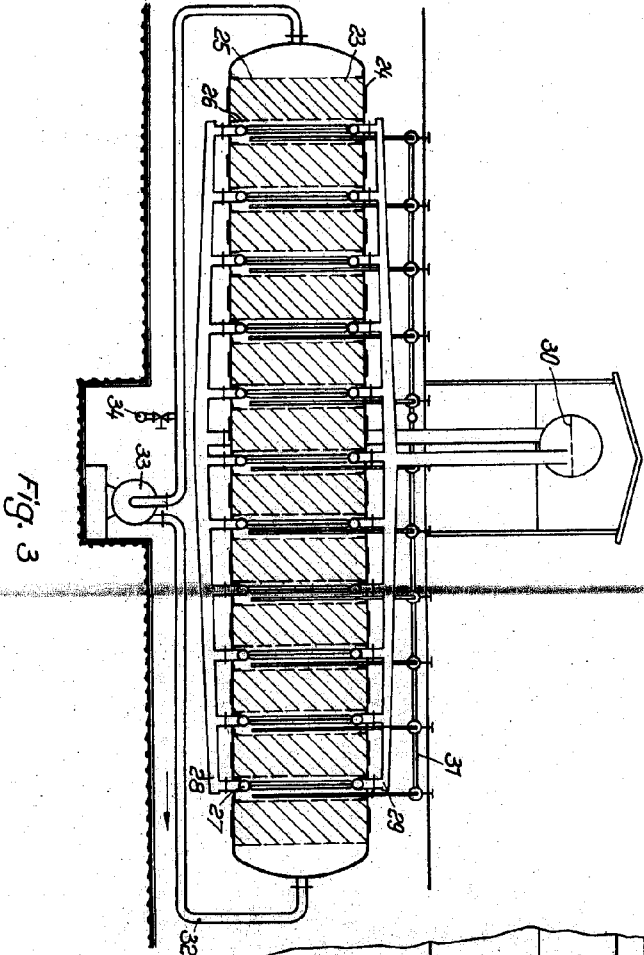


FIG. 3

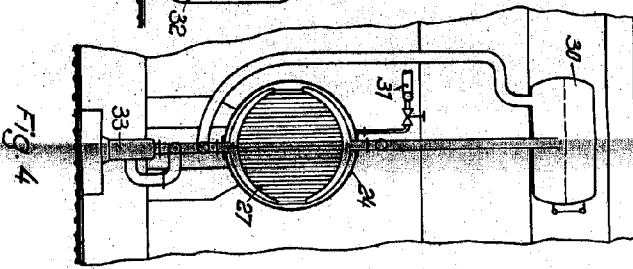


FIG. 4

Evila



192129

11/11