

P - 7.976.-

A. 3048.-



1950

1 92836

5 MAY. 1950

192836

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 METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, establecida en Reuterweg 14, Frankfurt a. M., Alemania, por:

" UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION CATALITICA DE HIDROCARBUROS ".-

-----

El invento se refiere a un procedimiento para la obtención catalítica de hidrocarburos.-

Para la obtención catalítica de hidrocarburos por hidrogenación de óxido de carbono se han empleado ya catalizadores de hierro.- Con los hidrocarburos se producían en este caso especialmente combinaciones hidrocarbурadas oxigenadas,



1 92836

por ejemplo, alcoholes, ácidos grasos o similares, cuya cantidad podía ser mas o menos grande según la composición de los catalizadores empleados y la elección de las condiciones de la reacción.-

5                   Se han logrado buenos resultados con aquellos catalizadores de hierro que contenían algunos tantos por cientos de óxido alcalino, especialmente óxido de potasio y en los cuales el óxido alcalino fué introducido en forma de silicatos alcalinos.- Estos catalizadores se caracterizaban por su elevada  
10 formación de parafinas, especialmente a elevados contenidos de álcali.- Como gas de partida se empleaba predominantemente el gas de agua, ya que el óxido de carbono y el hidrógeno eran consumidos por estos materiales de contacto en la proporción de aproximadamente 1/1,2 hasta 1,5 a pequeño contenido de álcali  
15 y de aproximadamente 1 : 1 hasta 0,8 y menos a mayores contenidos de álcali.- El mayor consumo de hidrógeno puede en ese caso conseguirse, sin embargo, solo si se trabaja con gas en ciclo, es decir, si se añade al gas residual en el horno de contacto nuevo gas de síntesis junto con una parte del gas que  
20 abandona la síntesis.-

                  Como incluso los materiales de contacto de hierro, pobres en álcali, formaban cantidades considerables de dióxido de carbono, en la operación en varias fases se originaba el inconveniente de que, entre las fases, debía ser retirado dióxido  
25 de carbono del gas a fin de que la fase siguiente recibiera un gas de entrada de composición apropiada.-

Se ha descubierto ahora que el consumo en hidrógeno



1050

1 92836

en relación con el óxido de carbono en el gas de síntesis, en la síntesis de hidrocarburos con materiales de contacto de hierro que contienen óxidos alcalinos y ácidos fijos difícilmente reducibles, puede aumentarse considerablemente empleando un exceso en ácido fijo capaz de reacción sobre la relación ponderal sencilla de óxido alcalino a anhídrido de ácido.- Se elige alto este exceso adecuadamente, de modo que la relación ponderal del óxido alcalino al anhídrido de ácido alcance aproximadamente entre 1 : 1 a 7 y más.- Bajo el concepto de ácidos fijos difícilmente reducibles, capaces de reacción, han de entenderse aquellos anhidros ácidos que, en las condiciones de la síntesis y de la obtención del catalizador, no sean reducidos al elemento formador del anhídrido de ácido, que no se vaporicen en estas condiciones y que, en las condiciones de la obtención del catalizador, sean capaces de reaccionar con las combinaciones alcalinas empleadas al mismo tiempo, y, especialmente, de formar sales.-

Por ejemplo, según el invento, pueden ser empleados los óxidos del silicio, titanio, tungsteno, molibdeno, vanadio, cromo, boro, fósforo o combinaciones oxigenadas similares que sean análogamente difícilmente reducibles, que no se vaporicen a la temperatura de la obtención y de la síntesis y que reaccionen con combinaciones alcalinas en la fabricación del catalizador.- Ilustrativamente, y para aclarar aún mas el concepto de la capacidad de reacción, debe hacerse observar todavía que, por ejemplo, el ácido silícico en los contactos obtenidos por precipitación no se emplea adecuadamente en forma de cuarzo



1950

1 92836

o de kieselguhr, sino como ácido silícico precipitado o como sol.- Pero también es posible ponerlo en forma susceptible de reacción, durante la obtención de la masa de contacto, por ejemplo, con ayuda de álcalis, o introducir el ácido silícico en el material de contacto total o parcialmente en forma de silicatos alcalinos.- Análogamente, los otros ácidos fijos empleados según el invento, se introducen en el catalizador en forma finamente dividida, susceptible de reaccionar, o en otra forma, por ejemplo, como minerales en forma de polvo y son llevados durante la obtención del material de contacto a una forma capaz de reaccionar.-

For ejemplo, si para el procedimiento según el invento se emplean materiales de contacto que se han obtenido a elevadas temperaturas por medio de fusión, entonces pueden emplearse los ácidos en cualquier forma finamente dividida adecuada.- En este caso, el tratamiento de la fusión determina la transformación de los ácidos a una forma capaz de reaccionar, incluso cuando fueron añadidos en otra forma.- Como combinación alcalina se emplean especialmente combinaciones oxigenadas de los metales alcalinos, por ejemplo, carbonatos, formiatos, nitratos, hidróxidos, o similares, preferentemente combinaciones del potasio.- Por lo demás, los materiales de contacto podrían contener todas las adiciones conocidas en sí mismas en el caso de materiales de contacto de hierro, por ejemplo, cobre o sustancias que se conocen bajo la denominación de activadoras, como el óxido de cinc, el óxido de calcio, el óxido de aluminio u otros óxidos de los metales alcalino-térreos o dióxido de torio o simi-



1950

1 92836

lares, pudiendo también emplearse mezclas de estas sustancias.-  
También el material de contacto puede emplearse en mezcla con  
sustancias portadoras como kieselguhr o similares.-

En muchos casos es ventajoso que en el material de  
5 contacto estén presentes dos o mas ácidos fijos capaces de reac-  
cionar, por ejemplo, ácido silícico y ácido túngstico o ácido  
silícico y ácido titánico.-

Además, se ha demostrado que la acción de estos cata-  
lizadores depende de la presión bajo la cual se realiza la sín-  
10 tesis.- El consumo en hidrógeno aumenta con la presión.- Así,  
por ejemplo, un gas de partida con una composición dada, por  
ejemplo, de óxido de carbono a hidrógeno como 1 : 1,2 puede tra-  
bajarse con un catalizador de la composición:

100 de hierro total

15 25 de cobre

18 de óxido de cinc

11 de óxido de potasio

45 de ácido silícico

a 10 atmosferas de sobrepresión y circulación en ciclo, en re-  
20 lación de 1 CO : 1,4 H<sub>2</sub>.- Si se aumenta la presión a 20 atmós-  
feras de sobrepresión, entonces la relación de transformación  
aumenta a aproximadamente 1 CO : 1,7 H<sub>2</sub>.- Por otra parte, re-  
gulando la relación K<sub>2</sub>O : SiO<sub>2</sub>, por ejemplo, a 14 - 17 K<sub>2</sub>O : 45  
SiO<sub>2</sub> en el catalizador antes citado, la relación de transforma-  
25 ción en el mismo gas de entrada y bajo la misma presión, puede  
disminuirse de nuevo a 1 : 1,3 a 1,4, teniéndose la ventaja de  
un mayor rendimiento en parafinas a consecuencia del contenido



1950

1 92836

en álcali mas elevado.-

Si en lugar de gas de agua se emplea un gas con una relación de  $\text{CO} : \text{H}_2$  de 1 : 1,8 a 2, como es corriente para las masas de contacto con cobalto, entonces la proporción de consumo aumenta todavía en el sentido de un mayor consumo de hidrógeno, y apenas se forma prácticamente dióxido de carbono, especialmente si la relación de  $\text{K}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  se calcula a 1 : 6 a 1 : 7.- El invento proporciona así la posibilidad de trabajar con catalizadores de hierro y gases de partida como se emplean para la síntesis con catalizadores de cobalto.- De este modo se elimina además la necesidad, que en la operación en varias fases, de una separación del ácido carbónico del gas de síntesis a conducir a las fases sucesivas.-

Otra ventaja del invento consiste en que en las instalaciones de síntesis, en las cuales fases provistas de masas de contacto de cobalto se combinan con fases que trabajan con masas de contacto de hierro, el funcionamiento queda considerablemente simplificado, ya que la formación de dióxido de carbono en los materiales de contacto de hierro se puede mantener tan reducida que ya no precisa ser tenida en cuenta.-

Estas múltiples posibilidades de variación en las condiciones operativas dan al invento una buena capacidad de adaptación a las condiciones de funcionamiento existentes en cada caso.-

Se ha comprobado, además, que las ventajas del procedimiento según el invento no están ligadas tanto al contenido absoluto en óxido alcalino - ácido, por ejemplo, contenido en

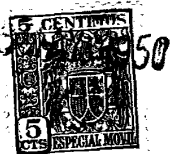


1 92836

oxido de potasio-ácido silicico, del catalizador, sino que en  
cierto grado dependen sólo de la relación, por ejemplo,  $K_2O : SiO_2$ .  
Así, bastan por ejemplo 2-3 partes de  $K_2O$  y 6 - 15 partes de  $SiO_2$   
por 100 partes de hierro, que exista como metal y  
5 en formas de combinaciones químicas (hierro total) para mantener,  
según la presión y la temperatura bajo las cuales se lleva a cabo la  
síntesis, relaciones de elaboración de  $CO : H_2$  de 1 : 1,2 a 1,7 y más.  
Se comprueba entonces también de modo sorprendente que el rendimiento  
en parafinas no decrece esencialmente con estos contenidos relativamente  
10 bajos en álcali.-

Ahora bien, la relación de elaboración es determinada, además de por la  
relación existente entre el óxido alcalino y el ácido fijo capaz de  
reaccionar, por la relación entre el  $CO$  y el  $H_2$  en el gas de entrada  
y por la presión, por la clase y cuantía de la reducción a que es  
15 sometido el catalizador antes de su carga en la síntesis. A este respecto  
se ha demostrado que el material de contacto con contenido creciente en  
hierro libre forma más  $CO_2$  en la síntesis. Si, por ejemplo, un material  
de contacto de tipo similar al antes señalado, se reduce con hidrógeno  
20 en medida tal que aproximadamente 16% del hierro total esté presente  
como metal libre, entonces, al emplear gas de agua conducido en ciclo,  
se consume en la relación de 1  $CO : 1,4$  a  $1,5 H_2$ . La reducción a 27%  
de hierro libre antes de la puesta en servicio determina una disminución  
de la elaboración a 1  $CO : 1,1$  a  $1,2 H_2$ .  
25

La obtención de los materiales de contacto empleados según el invento  
puede realizarse en forma conocida en sí misma,



1 92836

y, como ya se ha dicho, el procedimiento del invento puede llevarse a cabo tanto con materiales de contacto obtenidos por precipitación desde soluciones, como también con los obtenidos por fusión conjunta o sinterización de los componentes, que pueden  
5 emplearse en forma de metales o de óxidos o de metales y óxidos. Si, en la obtención del material de contacto, se parte de hierro metálico, por ejemplo, polvo de hierro, la mezcla de hierro y de los demás componentes del catalizador se puede calentar fuertemente, por ejemplo, con el soplete oxídrico, por ejemplo,  
10 al rojo blanco, y fundir luego totalmente con oxígeno o con aire enriquecido en oxígeno, con oxidación del hierro. En lugar de los óxidos pueden utilizarse también otras combinaciones oxigenadas, por ejemplo, carbonatos, nitratos, oxalatos, formiatos, acetatos, tartratos, fosfatos y similares.-

15 El procedimiento según el invento puede ajustarse para obtener tanto elevados rendimientos en parafinas como también elevados rendimientos en gasolina y aceite diesel. Por ejemplo, en general, al aumentar la temperatura de reacción, los productos de reacción hervirán más fácilmente.-

#### E J E M P L O

1). Obtención de un material de contacto por precipitación, que contiene ácido silícico: 12 Kgs. de sosa calcinada se ajustan con agua a 100 litros de solución y se llevan a ebullición. En esta solución se introduce lentamente, con vigo-  
25 rosa agitación, una solución de nitrato de hierro, cobre, y



1950

1 92836

zinc, en la relación de 100 : 25 : 14 para los metales, en cuya solución la concentración del hierro alcanza 3, 31 Kgs. de metal por 100 litros de solución. Después de una corta ebullición hasta la separación del ácido carbónico libertado, se filtra. Se precipita a un pH final de 6,8 a 7. El residuo de filtración se lava intensamente con agua caliente para separar el nitrato de sodio formado en la precipitación. El agua de lavado es aspirada. El residuo de filtración se mezcla luego con una solución de nitrato potásico y con ácido silícico y se amasa. En lugar de la solución de nitrato potásico puede emplearse una de carbonato potásico. La concentración de la solución de nitrato o de carbonato potásico se calcula de modo que exista la deseada relación de  $K_2O$  a  $SiO_2$ . El ácido silícico puede emplearse en forma de gel de sílice, como ácido silícico precipitado o como silicato alcalino, por ejemplo, vidrio soluble, preferentemente vidrio soluble potásico, o en forma de mezclas de silicatos alcalinos con gel de sílice o ácido precipitado. El material amasado recibe forma de manera ordinaria y se seca a 110° en corriente de aire. Las diversas medidas empleadas en la fabricación del material de contacto son conocidas en sí mismas. La masa de contacto se reduce en forma conocida con hidrógeno (500 - 1000 lts.  $H_2$  a temperatura normal y presión normal por hora y litro de contacto) a unos 320° durante un tiempo de 40-50 minutos. El contacto tenía después de esta reducción preliminar un contenido en hierro libre de aproximadamente 20% del hierro total.

Composición de la masa de contacto:



1 92836

100 partes en peso de Fe  
25 " " " " Cu  
18 " " " " ZnO  
11 " " " " K<sub>2</sub>O  
45 " " " " SiO<sub>2</sub>

5

Se trabajó a 10 atmósferas de sobrepresión con ciclo de gas de 1 : 2,57 a 250°C y con una carga de 100 litros n. de gas de agua/hora y litro de contacto.

	<u>Gas de entrada</u>	<u>Gas residual</u>	
10	CO <sub>2</sub>	4,9%	21,6%
	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	-	0,4%
	O <sub>2</sub>	0,1%	0,1%
	CO	41 %	35,1%
	H <sub>2</sub>	48,8%	30,1%
15	CH <sub>4</sub>	0,3%	2,4%
	N <sub>2</sub>	4,9%	10,3%
	Coef. de O	1	1,2
	Transform. de CO + H <sub>2</sub>		65,4%
	Consumo:		1 CO : 1,42 H <sub>2</sub>
20	Contenido en parafinas (hirviendo por encima de 320°) en porcentos de los productos líquidos:		66%

Por consiguiente, con este material de contacto, se logró transformar CO y H<sub>2</sub> en una relación de 1 : 1,42 en un gas de partida que contenía CO y H<sub>2</sub> en la proporción de 1:1,2.

25

2) Se trabajó en las mismas condiciones del ejemplo 1, pero a 20 atmósferas de sobrepresión y a 220°C.



- 5 MAY. 1950

1 92836

	<u>Gas de entrada</u>	<u>Gas residual</u>
CO <sub>2</sub>	5,2%	18,9%
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	-	0,5%
O <sub>2</sub>	0,1%	0,1%
5 CO	41,2%	43,4%
H <sub>2</sub>	49,8%	27,4%
CH <sub>4</sub>	0,3%	2,3%
N <sub>2</sub>	3,2%	7,4%
Coef. de C	1	1,21
10 Transfor. de CO + H <sub>2</sub>		66,3%
Consumo:		1 CO : 1,69 H <sub>2</sub>
Contenido en parafinas:		70,9%

15 A consecuencia del aumento de la presión de trabajo desde 10 a 20 atmósferas de sobrepresión, la relación de elaboración aumenta a 1 CO : 1,69 H<sub>2</sub> al emplear un gas de partida con aproximadamente la misma composición que según el ejemplo 1.

20 3) La composición del material de contacto empleado en este caso era 100 de hierro total, 25 de Cu, 18 ZnO, 8,5 K<sub>2</sub>O y 40 SiO<sub>2</sub>. Se trabajó a 10 atmósferas de sobrepresión y 2250 con ciclo de gas 1 : 2,9, carga 105 litros n. de gas de agua por hora y litro de contacto.

Reducción preliminar : 26,8% Fe libre

	<u>Gas de entrada</u>	<u>Gas residual</u>
CO <sub>2</sub>	7,2%	31%
25 C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	-	0,8%
C <sub>2</sub>	0,1%	0,1%
CO	37,4%	19,1%



1950

1 92836

	H <sub>2</sub>	47,2%	28,5%
	CH <sub>4</sub>	0,1%	5,1%
	N <sub>2</sub>	8%	15,4%
	Coef. de C	1	1,0 7
5	Transfor. de CO + H <sub>2</sub>		70,8%
	Consumo:		1, CO : 1,18 H <sub>2</sub>
	Contenidos en parafinas:		58%

4) La circulación fué como en el ejemplo 3, pero el ciclo era de 1 : 2,4 (1 vol. de gas nuevo por 2,4 vol. de gas devuelto al ciclo).

La reducción preliminar del contacto fué de 15,6% de

Fe libre

		<u>Gas de entrada</u>	<u>Gas residual</u>
	CO <sub>2</sub>	6,5%	26,3%
15	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	-	0,7%
	O <sub>2</sub>	-	0,1%
	CO	37 %	27,6%
	H <sub>2</sub>	50,9%	29,4%
	CH <sub>4</sub>	0,2%	3,9%
20	N <sub>2</sub>	5,4%	12%
	Coef. de C	1	1,09
	Transfor. de CO + H <sub>2</sub>		70,7%
	Consumo:		1 CO : 1,52 H <sub>2</sub>
	Contenido en parafinas:		61,5%

25 Los ejemplos 3 y 4 muestran la influencia del grado de reducción del contacto sobre la relación de consumo. El consumo en hidrógeno disminuye en relación con el consumo en



1 92836

óxido de carbono al aumentar el grado de reducción del contacto.

5) La síntesis se ajustó para la formación preferida de hidrocarburos ligeros. La composición del contacto era como en el ejemplo 1, pero el contenido en  $K_2O$  era sólo de 7,5 partes de  $K_2O$  por 100 partes de hierro, y se redujo a 55% de hierro libre referido al hierro total. Se trabajó a 20 atmosferas de sobrepresión con ciclo de gas de 1 : 2,93 a 2950 y con una carga de 390 litros n. de gas de agua/hora y litro de contacto.

	<u>Gas de entrada</u>	<u>Gas residual</u>	
	CO <sub>2</sub>	6,3%	47,1%
	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	-	0,3%
	O <sub>2</sub>	-	0,1%
15	CO	39,1%	9,9%
	H <sub>2</sub>	48,4%	15,7%
	CH <sub>4</sub>	-	9,2%
	N <sub>2</sub>	6%	16,7%
	Coef. de C	1	1,17
20	Transform. CO + H <sub>2</sub>		89,1%
	Consumo:		1 CO : 1,19 H <sub>2</sub>
	Contenidos de parafinas:		9,5%

Aunque se trabajó con elevada transformación de óxido de carbono e hidrógeno, con elevada carga del catalizador y con alta temperatura de reacción, el óxido de carbono y el hidrógeno se transformaron no obstante aproximadamente en la misma relación en que estaban contenidos en el gas de partida.



1 92836

1950

6) Se empleó un material de contacto que contenía ácido fosfórico, con la composición:

	100 partes de Fe
5	5 " " Cu
	3 " " K <sub>2</sub> O
	7,5 " " P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

Para su obtención, por ejemplo, en una solución hirviente de 10,3 Kgs. de KOH en 100 litros de agua, se añade con agitación vigorosa una solución hirviente de 24 Kgs. de Fe (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9 H<sub>2</sub>O + 0,630 Kgs. de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3 H<sub>2</sub>O, disueltos también en 100 lts. de agua hirviente. El precipitado se separa por filtración y se lava con mucha agua caliente hasta que esté exento de alcali. La pasta se amasa con una solución de 0,290 Kgs. de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + 0,185 Kgs. de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> HPO<sub>4</sub>, disueltos en 3 litros de agua caliente. La masa se seca y recibe forma del modo corriente.

El material de contacto reducido con hidrógeno a un contenido de aproximadamente 20% de hierro metálico, trabaja un gas de agua de la composición 1 CO : 1,15 H<sub>2</sub> según la técnica, es decir, consumo CO y H<sub>2</sub> en la misma proporción en la cual estos gases están contenidos en el gas de síntesis nuevo, si la relación de gas de síntesis nuevo a introducir a gas de salida devuelto está entre 1 : 2 hasta 1 : 3, sirviendo el último valor para una mayor transformación de aproximadamente 65 - 75%, al paso que la primera corresponde a una transformación de aproximadamente 55 - 65%.

7) Se trabaja con un material de contacto obtenido



14350

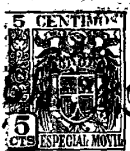
1 92836

por fusión, de la composición:

	100	partes	de	Fe
	1	"	"	Cu
	0,5	"	"	K <sub>2</sub> O
5	1,5	"	"	SiO <sub>2</sub> o B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Una mezcla de 100 Kgs. de polvo de hierro, 1 Kg. de polvo de cobre, 1,07 Kgs. de nitrato de potasio y 1,5 Kgs. de SiO<sub>2</sub> (harina de cuarzo molida finísimamente o ácido silícico precipitado) contenida dentro de un recipiente de hierro se enciende en un punto con la llama del gas oxhídrico y luego se funde en corriente de oxígeno. En su caso, la cantidad de ácido silícico puede aumentarse hasta 3,5 Kgs. o más. La fusión solidificada se desmenuza mecánicamente hasta un tamaño de grano de aproximadamente 2 - 4 mm. Después de reducción con hidrógeno, esta se carga para la síntesis. Eventualmente se puede sustituir una mayor parte del alcali y del ácido silícico por adición de cantidades correspondientes de tetraborato de potasio (K<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 5H<sub>2</sub>O), añadiendo tanto ácido silícico que la relación de K<sub>2</sub>O a SiO<sub>2</sub> + B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> quede a 1 : 3 hasta 1 : 7 o sea aun menor.

El material de contacto es reducido con elevada velocidad de hidrógeno (lo menos 3000 litros de hidrógeno por litro de contacto y hora) a 400 - 450º, a lo menos a 30%, ventajosamente a 80 - 90% de hierro metálico. Elabora un gas de síntesis que contiene óxido de carbono e hidrógeno en una relación de 1 CO a 0,95 H<sub>2</sub> en esta proporción, si el gas nuevo de síntesis y el gas de salida devuelto a la síntesis están en la relación de 1 : 3 a 1 : 4.



950

192836

8) En este caso se emplea un contacto sinterizado con la misma composición que en el Ejemplo 7.

La mezcla de los componentes pulverulentos, cargada según lo descrito en el Ejemplo 7, se incrementa con 12,5 litros de agua y se seca unos 6 minutos a 200° en corriente de aire. La masa secada se corta en pequeños cubos de unos 3 a 5 mm. de tamaño. Los cubos se calientan en una mezcla fluyente de 1 parte de aire y 4 partes de nitrógeno, lentamente, a unos 800° C. A continuación la masa, si es necesario, se puede desmenuzar de nuevo al tamaño de grano deseado. La reducción se realiza de nuevo con hidrógeno. El material de contacto reducido según el Ejemplo 7 muestra, en las mismas condiciones de ensayo, los mismos resultados que según el Ejemplo 7.

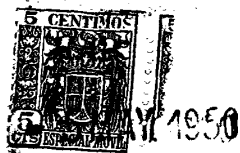
9) El material de contacto que contiene ácido silícico y el dióxido de titanio consiste en:

	100 partes de Fe
	3 " " Cu
	15,1 " " K <sub>2</sub> O
	19,2 " " Na <sub>2</sub> O
20	72,6 " " SiO <sub>2</sub>
	24,4 " " TiO <sub>2</sub>

El catalizador contiene además CaO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Se parte de una masa de contacto lauta húmeda con 52,8 partes por ciento en peso de sustancia seca. Esta tiene la composición aproximadamente siguiente:

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	46,2%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,8%



1 92836

CaO-MgO	18,5%
Na <sub>2</sub> O	6,2%
SiO <sub>2</sub>	7,4%
TiO <sub>2</sub>	7,9%
SO <sub>3</sub>	0,9%

5

105 Kgs. de masa lauta (húmeda) reciben la adición de 20 litros de agua y se agitan con una solución de acetato de cobre (1,53 kg.  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) en unos 15 litros de agua caliente. A la mezcla se añaden luego 37,5 kgs. de solución de silicato de potasa industrial, que contienen 2,7 Kgs.  $\text{K}_2\text{O}$  y 8,90 Kgs.  $\text{SiO}_2$ , con agitación. A continuación se amasan dentro de la pasta 1,5 Kgs.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , disueltos en 10 litros de agua caliente. La masa se aspira en una centrifuga o en un filtro-prensa y se forma y seca en el modo ordinario.

15

El material de contacto se reduce con hidrógeno (velocidad especial 1 : 1000) a 3000 a aproximadamente 2 a 3% de hierro metálico. Trabaja un gas de agua con una relación de 1 CO a 1,15  $\text{H}_2$  en la misma proporción, si la relación de gas de síntesis a gas residual devuelto al ciclo es de 1 : 2,5 a 1 : 3.

- N O T A -

20

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



MAY. 1950

1 92836

5 19.- Un procedimiento para la obtención catalítica de hidrocarburos y derivados de hidrocarburos por hidrogenación de óxido de carbono empleando catalizadores de hierro que contienen óxido alcalino y a lo menos un ácido fijo difícilmente reducible, caracterizado porque la transformación de hidrógeno y óxido de carbono en el gas de síntesis es modificada en el sentido de un consumo aumentado de hidrógeno por aumento de la relación de óxido alcalino a ácido fijo difícilmente reducible, en los límites de 1 : 1 hasta 1 : 7 y más.

10 29.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 19, caracterizado porque el consumo en hidrógeno con relación al consumo de óxido de carbono es adaptado a las condiciones operativas en cada caso, modificando la presión bajo la cual se lleva a cabo la síntesis.

15 39.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 19 y 29, caracterizado porque el consumo en hidrógeno con relación al consumo en óxido de carbono es adaptado a las condiciones operativas de cada caso por modificación de la proporción de  $K_2O$  a ácido fijo difícilmente reducible en el catalizador.

20

25 49.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 19 - 39, caracterizado porque el consumo en hidrógeno con relación al consumo en óxido de carbono es incrementado empleando un gas de síntesis con elevado contenido en hidrógeno.

59.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 19 - 49, caracterizado porque las condiciones en las



192836

cuales se realiza la síntesis, se regulan a un elevado consumo en hidrógeno en relación con el consumo en óxido de carbono, y porque se trabaja en funcionamiento de dos o más fases sin extracción del dióxido de carbono del gas entre las fases.

5                    6º.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1 - 5, caracterizado porque se emplean catalizadores que , especialmente en corriente de hidrógeno seca, han sido reducidos a un contenido en hierro metálico de entre 10 y 30% antes del comienzo de la síntesis.

10                    7º.- Un procedimiento para la obtención catalítica de hidrocarburos.

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

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

Madrid,            - 5 MAY. 1950  
P.     A.

Alberto de Elzaburu

Por Poder

*Arila*