



**MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**

1 92840

192840

MEMORIA DESCRIPTIVA

de una Patente de Invención por 20 años,

a nombre de:

STEINKOHLBERGWERK RHEINPREUSSEN, resi-
dente en Homberg (Niederrhein.) (Alema-
nia), por "PROCEDIMIENTO DE HIDROGENACION
CATALITICA DEL OXIDO DE CARBONO".

=====

Ya se conocen diversos procedimientos de producción de com-
puestos orgánicos valiosos, como son los hidrocarburos por hidro-
genación del óxido de carbono por medio de hidrógeno, haciendo pa-
sar en caliente una mezcla de hidrógeno y de óxido de carbono so-
5 bre catalizadores, entre otros sobre catalizadores que pueden uti-
lizarse de otro modo para el procedimiento según el invento, reco-
giéndose los productos de la reacción, por ejemplo, mediante con-
densación, o sirviendo los gases, por ejemplo, de combustible mo-
tor para motores de combustión interna. Estos procedimientos que
10 se aplican a la presión ordinaria o a una presión elevada, no se
han estudiado únicamente en el laboratorio, sino que también se
han puesto en práctica en gran escala en la industria, habiéndose
ensayado el reemplazar el hidrógeno por sustancias que lo sumi-
nistren, pero sin haber logrado resultados satisfactorios.

15 Frente a estos procedimientos conocidos el invento se refie-
re a un procedimiento de producción de compuestos orgánicos valio-
sos, como hidrocarburos y compuestos orgánicos oxigenados de car-



bono, caracterizado porque se hace reaccionar uno sobre otro el
óxido de carbono y el vapor de agua a una temperatura elevada, a
20 la presión ordinaria o a una presión elevada, en presencia de ca-
talizadores que contienen metales del octavo grupo del sistema
periódico, particularmente cobalto, hierro, níquel o rutenio.

Según el invento se propone por tanto hacer pasar en calien-
te el óxido de carbono con el agua y preferentemente, una mezcla
25 conteniendo óxido de carbono y vapor de agua o gases que contienen
estos cuerpos, sobre catalizadores determinados, para obtener com-
puestos orgánicos valiosos, como hidrocarburos, alcoholes, etc.,
que se aíslan de los gases reaccionantes del modo usual, por ejem-
plo mediante condensación; sirviendo los gases mismos que contie-
30 nen estos compuestos, por ejemplo, de combustible para motores de
combustión interior.

Es un hecho inadvertido que el agua no impide la reacción
cuando se opera en presencia de catalizadores determinados que se
han empleado ya para la catalisis del sistema diferente hidrógeno-
35 óxido de carbono, con preferencia a otros catalizadores no adecua-
dos al procedimiento según el invento. Otro hecho inadvertido es
que estos catalizadores determinados no pierden su eficacia en el
curso de la reacción y que esta eficacia no se reduce notable-
mente, salvo con la presencia de influencias que provocarían tam-
40 bién una reducción de la eficacia cuando se emplea hidrógeno.

Estos catalizadores son los elementos, esto es los metales,
del octavo grupo del sistema periódico, particularmente el cobal-
to, el hierro, el níquel y el rutenio, o los productos de partida
empleados para la formación de catalizadores por los agentes par-
45 ticipantes en la reacción, o por un tratamiento anterior por me-
dio de reductores como el hidrógeno, y en particular los óxidos
de estos metales del octavo grupo del sistema periódico, y los
elementos de este grupo que son capaces de reducir el óxido de
carbono.

50 Lo que se sabe sobre el procedimiento de reacción del óxido



de carbono sobre el hidrógeno para la formación de hidrocarburos y compuestos orgánicos conteniendo oxígeno, por caldeo en presencia de catalizadores, debía conducir a esta conclusión de que la presencia de vapor de agua inhibiría la eficacia catalítica de los
55 cuerpos de contacto según el invento, pero se ha comprobado que no ocurre esto cuando se emplean los metales del octavo grupo del sistema periódico.

Los catalizadores pueden estar constituidos por metales finamente divididos que sean elementos del octavo grupo del sistema
60 periódico, por cuerpos molidos de gran superficie formados por estos metales, o bien estos metales pueden aplicarse, como ya también es sabido, sobre materiales de soporte, como la tierra de infusorios, el talco, la dolomia, la caliza, el carbón activo, la piedra pomez, etc. Pueden también estar dispersos en un medio líquido o reducida a polvo fino de manera que floten en el gas como en un líquido. Los materiales de partida empleados para la formación del catalizador, por ejemplo mediante un tratamiento previo por medio de hidrógeno y/o de óxido de carbono, pueden ser también materiales resultantes de operaciones industriales, como
65 los que se obtienen por la depuración del gas.

El tratamiento previo se efectúa sirviéndose del óxido de carbono y del agua, en cuyo caso este tratamiento puede coincidir con el comienzo de la reacción, o bien, por ejemplo, del hidrógeno, y tiene lugar en caliente en tales condiciones que el elemento del catalizador se ponga en libertad, o los elementos con los que forma una combinación, o tales que los compuestos metálicos formados superficialmente se reduzcan, o también tales que el catalizador se lleve a un estado activo. Por este tratamiento previo el catalizador se lleva preferentemente a un estado, en el
75 que puede disolver el carbono o formar con él, por ejemplo, un compuesto definido, por ejemplo un carburo, o un compuesto indefinido, y el óxido de carbono provoque la formación de un tal compuesto o una tal disolución.



También se emplea ventajosamente, al mismo tiempo que meta-
85 les del octavo grupo del sistema periódico o una mezcla de dos o
más de dos de estos metales entre sí y/o con otros metales, acti-
vadores como los conocidos en la técnica de los procesos catalí-
ticos.

Cuerpos muy convenientes como activadores son por ejemplo
90 los compuestos alcalinos y alcalinotérreos, incluidos aquí los com-
puestos de magnesio, y particularmente sales de estos metales, lo
mismo que óxidos difícilmente reductibles, como el óxido de torio,
el óxido de cerio, etc. o compuestos de manganeso, de vanadio o
de boro. También convienen como activadores la alúmina y el óxido
95 de cromo, lo mismo que los compuestos de cobre, níquel, plata y
oro. En general todos los cuerpos conocidos para la activación de
catalizadores y particularmente de catalizadores constituidos por
elementos del octavo grupo del sistema periódico, utilizables para
la reacción del hidrógeno sobre el óxido de carbono por el proce-
100 dimiento consistente en hacer pasar una mezcla de estos cuerpos
sobre catalizadores en caliente, son convenientes como activadores
en el procedimiento según el invento.

Según una forma preferida de ejecución del invento, para la
reacción del vapor de agua sobre el óxido de carbono se emplean
105 catalizadores constituidos por cobalto y/o hierro o que los con-
tenga, con o sin activadores.

Los catalizadores pueden prepararse del modo conocido. Se-
gún una forma preferida de ejecución del invento, se los prepara
precipitando los hidróxidos metálicos mediante mezcla de disolu-
110 ciones de sales metálicas con compuestos alcalinos, y reduciendo
estos hidróxidos, o también por descomposición de compuestos fá-
cilmente descomponibles de estos metales, por ejemplo de nitratos;
por descomposición de compuestos carbonílicos de estos metales me-
diante caldeo, o, en fin por fusión de los metales en presencia
115 de oxígeno por ejemplo agregando compuestos que cedan oxígeno, o
en una corriente de hidrógeno con reducción subsiguiente.



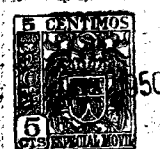
120 Cuando se emplean tales catalizadores para la catálisis de la reacción a temperatura elevada, del agua sobre el óxido de carbono, se obtienen con buen rendimiento hidrocarburos valiosos y también compuestos valiosos conteniendo oxígeno.

125 En el gas puesto en reacción, el óxido de carbono no se encuentra en presencia de cantidades importantes de otros compuestos oxigenados de carbono. Se puede partir de un óxido de carbono conteniendo una cantidad correspondiente de vapor de agua, o bien estos cuerpos pueden estar diluidos por otros gases e acompañados de otros gases, por ejemplo de hidrógeno, teniendo entonces lugar la reacción del óxido de carbono sobre el hidrógeno al mismo tiempo que la que constituye el objeto del invento. La relación de la cantidad de óxido de carbono a la cantidad de vapor de agua en los gases puestos a reaccionar, puede variar considerablemente; puede, 130 por ejemplo, corresponder a un límite superior de 4 partes en volumen de óxido de carbono por una parte en volumen de vapor de agua, y a un límite inferior de una parte en volumen de óxido de carbono por una parte en volumen de vapor de agua.

135 Es conveniente que los gases puestos a reaccionar, lo mismo que los catalizadores, no contengan, en el estado en que entran en reacción, sustancias susceptibles de perjudicar la acción catalítica. Si, por ejemplo, se emplean gases conteniendo azufre o fósforo, conviene desembarazarlos de estos cuerpos antes de la 140 reacción.

La reacción puede efectuarse a la presión ordinaria o también a presiones elevadas, pudiendo variar considerablemente, pudiendo por ejemplo no pasar la presión de algunas atmósferas solamente, por ejemplo de 10 atmósferas o menos, o por el contrario, 145 puede alcanzar un valor medio de 10 a 50 atmósferas o incluso un valor comprendido entre 50 y 200 atmósferas o superior.

La temperatura de reacción está comprendida entre unos 150° y 400° C. Mediante una disipación rápida y uniforme del calor de reacción, se evita todo sobrecaldeo, por ejemplo el sobrecaldeo



150 del catalizador. Cuando se trata de un gas en circulación conviene
operar con catalizadores fijos, pero también se puede operar con
catalizadores móviles, por ejemplo catalizadores en fina suspen-
sión en el gas, y también con gases inmóviles, por ejemplo agitan-
do el catalizador.

155 Los productos de la reacción, esto es los hidrocarburos y
otros compuestos orgánicos formados por la reacción, se extraen
del modo conocido. Por ejemplo se precipitan por enfriamiento los
productos orgánicos formados, lo mismo que el agua que queda y se
termina el tratamiento, por ejemplo, por destilación fraccionada,
160 después de haber eliminado los productos oxigenados del modo cono-
cido. En lugar de estos se puede naturalmente también efectuar una
condensación fraccionada o efectuar la formación y la separación
de cualquier otra manera conocida. Finalmente la mezcla de la re-
acción puede enviarse, por ejemplo en estado de gas, a un motor de
165 combustión interna, o se pueden aislar y separar fracciones de los
productos de la reacción y enviar el residuo a un motor de combus-
tión interior para que sirva de combustible. Si queda todavía anhí-
drido carbónico se le puede recoger, reducir y volver a introdu-
cir en la síntesis para la transformación del conjunto de óxido de
170 carbono CO.

Los productos de la reacción están constituidos por hidro-
carburos, cuyos átomos de carbono se encuentran en diferente núme-
ro, de 1 a 30 y más. Además de hidrocarburos, se forman alcoholes,
aldehidos, cetonas y otros compuestos oxigenados, como ácidos y
175 esteres; en este caso también se produce cierto número de compues-
tos que contienen números diferentes de átomos de carbono.

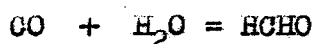
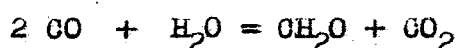
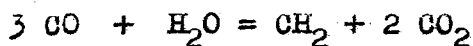
Según una forma preferida de ejecución el procedimiento se
lleva a la práctica del modo siguiente. Se comienza por tratar por
el óxido de carbono a temperaturas comprendidas entre 150° y 500°C,
180 las masas de catalizadores introducidos, por ejemplo bajo la forma
de óxidos de cobalto y de hierro y se produce por una parte una
reducción, por lo menos parcial, de los óxidos introducidos y lo



que se llama una formación de catalizador, por ejemplo gracias a la creación de una gran superficie, y además una absorción de carbono, por ejemplo con formación de un compuesto más o menos sólido, a partir del metal del catalizador y de carbono, o por disolución. Inmediatamente se hace pasar sobre este catalizador la corriente de óxido de carbono y de vapor de agua, variando según la temperatura y la actividad del catalizador y también según otros factores, la relación de la cantidad de catalizador a la de los materiales que se hacen pasar por unidad de tiempo y que deben entrar en reacción (agua y óxido de carbono).

La operación puede efectuarse en varias fases cambiando el catalizador y/o haciendo variar la temperatura y/o la relación volumétrica del catalizador a los materiales que se hacen pasar por unidad de tiempo y que deben entrar en reacción, y/o cambiando la presión; o también se puede operar en circuito cerrado, preferentemente separando por lo menos una parte de los productos de la reacción antes de volverlos a introducir en el ciclo.

La reacción tiene lugar en conformidad con los siguientes esquemas, entre otros:



Los siguientes ejemplos no limitativos indican las posibilidades de puesta en práctica del procedimiento según el invento, así como formas preferidas de ejecución.

Ejemplo 1.

Sobre un catalizador de hierro y de cobre previamente tratado por óxido de carbono, después por hidrógeno a 270° C y alcalinizado, se hace pasar a 10 atmósferas y a 230° C una mezcla de óxido de carbono y de vapor de agua en una relación volumétrica igual a 3.



4.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 3,
245 caracterizado por la presencia de activadores constituidos por com-
puestos de metales alcalinos, alcalinotérreos o de magnesio, en
particular sus sales, por óxidos difíciles de reducir, por ejemplo
el óxido de torio o el óxido de cerio, o por la alúmina y el óxido
de cromo, o también por manganeso, vanadio, boro, cobre, níquel,
250 plata y oro o sus compuestos, por ejemplo óxidos, o por la presen-
cia de activadores que contienen estos compuestos o pueden obtener-
se a partir de los mismos compuestos.

5.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 4,
caracterizado porque la relación volumétrica del óxido de carbono
255 al vapor de agua, varía entre 4 y 1.

6.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 4,
caracterizado porque se emplea una temperatura de reacción compren-
dida entre 150° y 400° C.

7.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 6,
260 caracterizado porque el catalizador se trata por óxido de carbono
antes de la reacción, para lograr la reducción del catalizador, y
preferentemente la formación de compuestos entre el metal que sir-
ve de catalizador y el carbono, o de una disolución de carbono en
el metal que sirve de catalizador.

8.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 6,
265 caracterizado porque la reacción se efectúa en varias fases, pre-
ferentemente haciendo variar las condiciones de la reacción de una
fase a otra.

9.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 7,
270 caracterizado porque la reacción se efectúa en circuito cerrado,
restableciendo constantemente el valor correcto de la reacción de
la cantidad de óxido de carbono a la cantidad de vapor de agua, y
separando preferentemente por lo menos una parte del producto de
la reacción antes de volverlo al ciclo.

275 10.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a

== 10 == 1 92840 - 6



9, caracterizado por el empleo de catalizadores en suspensión en medios líquidos, para efectuar la hidrogenación del óxido de carbono en fase líquida.

11.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 10, caracterizado por el empleo de catalizadores en polvo fino, mantenidos en suspensión en una corriente gaseosa.

12.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 11, caracterizado porque el óxido de carbono transformado en anhídrido carbónico, después de reducirse de modo continuo en óxido de carbono, se vuelve a introducir en el circuito cerrado.

13.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque la mezcla de gas que se hace reaccionar, contiene hidrógeno.

Esta patente recae sobre "PROCEDIMIENTO DE HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DEL ÓXIDO DE CARBONO", como queda descrito en la presente memoria y caracterizado en la anterior nota.

Madrid, 5 de Mayo de 1.950.

JOSE SANCHO
P. P.