



MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

198742

MEMORIA DESCRIPTIVA

de una Patente de Invención por 20 años,

a nombre de:

Steinkohlenbergwerk Rheinpreussen, resi-
dente en Homberg/Niederrhein (Alemania),
por: "PROCEDIMIENTO PARA LA HIDROGENACION
CATALITICA DE OXIDO DE CARBONO EN PRESEN-
CIA DE UN LIQUIDO".

=====

El presente invento se refiere a la hidrogenación catalí-
tica de óxido de carbono en suspensiones líquidas del cataliza-
dor.

En la hidrogenación de óxido de carbono se pone en contac-
to una mezcla de óxido de carbono e hidrógeno, llamada conven-
cionalmente "gas sintético" con un catalizador adecuado y se ha-
ce reaccionar para formar hidrocarburos alifáticos saturados y
no saturados y también derivados de los mismos conteniendo oxí-
geno. Esta síntesis se conoce generalmente como la síntesis
Fischer-Tropsch y las condiciones generales de presión, tempe-
ratura, clase y composición del catalizador y de los aditamentos
del catalizador, esenciales para esta síntesis son bien conoci-
dos y están perfectamente determinados en la industria.

Quando se emplea un catalizador seco y particularmente
cuando se emplea un catalizador llamado fluido, esto es, un ca-
talizador flotante finamente dividido (de ordinario en contracor-

198742



rriente) en el gas de la síntesis dentro de la cámara de la misma, el calor desarrollado por la naturaleza exotérmica de la transformación puede producir una reacción pasajera conducente a aumentos difícilmente controlables de las temperaturas por encima de las convenientes para rendimientos satisfactorios. con el fin de establecer condiciones que permitan un mejor control en la síntesis Fischer-Tropsch, se ha propuesto suspender el material catalítico finamente dividido en un medio líquido, preferentemente una mezcla de hidrocarburos, por ejemplo la que puede obtenerse de los componentes de más alto punto de ebullición de los productos de la síntesis. esta suspensión puede luego enriarse para eliminar de ella continuamente el calor en exceso. Uno de los inconvenientes de esta propuesta es, sin embargo, el que solo permite un paso relativamente pequeño del gas de síntesis. Así por ejemplo una suspensión del catalizador en aceite (la fracción de hidrocarburos que hierve entre 250° y 300°C), conteniendo de 10 a 50% en peso de metal básico en el catalizador, por ejemplo hierro, solo puede aprovechar un paso por hora de gas de síntesis de unos 10 a 100 Nm³ por metro cúbico de la suspensión del catalizador en aceite. Con este paso de gas relativamente pequeño, no se aprovecha totalmente la capacidad de la cámara de reacción de suerte que el rendimiento máximo de productos sintéticos logrado en un periodo de 24 horas es solamente de 400 kg por metro cúbico de cámara de reacción.

Uno de los objetos del invento es un procedimiento perfeccionado para la hidrogenación catalítica de óxido de carbono utilizando catalizador finamente dividido en suspensión líquida.

Otro objeto del invento es un procedimiento de rendimiento elevado para la hidrogenación catalítica de óxido de carbono utilizando una suspensión de catalizador y preferentemente una



suspensión de catalizador de hierro en un aceite de hidrocarburo.

Los anteriores objetos y otros que persigue el invento se
50 desprenden de la siguiente descripción.

Se ha descubierto que manteniendo ciertas condiciones crí-
ticas en una hidrogenación catalítica de óxido de carbono en pre-
sencia de catalizadores suspendidos en aceite y preferentemente
catalizadores del tipo del hierro, se logran aumentos considera-
55 bles en rendimiento por unidad de tiempo y volumen de la cámara
de reacción, mientras que al mismo tiempo se obtienen apreciables
aumentos de rendimiento en productos más valiosos y de venta más
rábil, en la síntesis, tanto por lo que respecta al volumen del
gas de síntesis que se hace pasar por la cámara de reacción, co-
60 mo también por lo que se refiere a la unidad de peso del catali-
zador empleado.

Según el invento, el gas de síntesis se hace pasar continua-
mente dentro de una suspensión de hidrocarburos de un catalizador
para la hidrogenación del óxido de carbono, con una concentración
65 del orden de magnitud de 50-500 gramos de catalizador por litro
de suspensión, y dotado de un tamaño en las partículas del cata-
lizador del orden de magnitud de 0,002-1.0 mm y con una corriente
gaseosa, expresada en litros normales (1 litro = 1 litro a 760 mm
de la columna de mercurio y a 0°C), por hora y por litro de sus-
70 pensión del catalizador, equivalente a unas 10-50 veces el peso
por ciento del metal básico del catalizador en la suspensión. La
suspensión del catalizador con la concentración arriba indicada
y el tamaño de partículas del mismo catalizador, dentro del cual
se hace pasar el gas de síntesis en la proporción de corriente
75 arriba indicada, se mantiene a una presión del orden de magnitud
de 5-150 atmósferas (sobre la exterior) gracias a lo cual dentro
de estos límites se adapta el valor de la presión aplicada a la
proporción de la corriente del gas suministrado para la síntesis,

198742

11 JUL



de tal manera que la proporción de la corriente del gas comprimido suministrado para la síntesis se mantenga esencialmente a un valor por hora del orden de magnitud de 5-100 litros de gas bajo la presión aplicada por litro de suspensión del catalizador.

Trabajando en conformidad con el invento y dentro de los límites establecidos, se logra una mezcla íntima del gas de síntesis y la suspensión del catalizador, con un volumen sustancialmente constante de unos 40- por ciento mayor que el volumen de la misma suspensión, y sustancialmente independiente de las variaciones de la cantidad de la corriente del gas de síntesis, supuesto que este se mantenga dentro de los límites especificados. En estas condiciones las dos fases de aceite y gas formarán un sistema esencialmente estable, como una mezcla sustancialmente homogénea, según se ilustra en la figura 1b. Con un paso de gas (figura 1a) menor que el previsto en conformidad con el invento, las burbujas individuales de gas se moverán separadamente hacia arriba en la columna líquida y a velocidades diferentes. En este caso su velocidad viene regida por los factores constituidos por el tamaño de la burbuja, las densidades diferentes entre el líquido y el gas, la viscosidad y la tensión superficial del líquido. Entonces el sistema gas-líquido contendrá un máximo de próximamente 10 % de gas en volumen. Aumentando el paso gaseoso a un valor que iguale o supere al paso mínimo de gas en conformidad con el invento, el volumen del sistema gas-líquido se expansionará rápidamente en por lo menos 40-70 % y en muchos casos en el 100 % y permanecerá constante incluso si se aumentase más el paso gaseoso (figura 1b). Entonces se hará la siguiente observación: las burbujas gaseosas son todas de un tamaño muy uniforme, están separadas por capas o películas delgadas de líquido y la velocidad de su movimiento vertical es solamente una fracción de la velocidad del movimiento vertical de burbujas gaseosas de igual tamaño en el sistema ilustrado en la figura 1a. Las burbujas del sistema



ilustrado en la figura 1b, se revuelven, sin embargo, al mismo tiempo vigorosamente en una dirección más horizontal. En este estado de volumen expansionado en conformidad con el invento, el 35-50 % del volumen del sistema gas-líquido está constituido por burbujas gaseosas. En efecto, la suspensión del catalizador flota entonces como una fina dispersión entre las burbujas gaseosas.

El efecto producido por este estado sobre la hidrogenación del óxido de carbono es verdaderamente sorprendente. Su característica más notable es la de que empezando con pequeños pasos de gas, la conversión del CO es al principio solo moderada, hasta que se alcanza o se supera el mínimo crítico del paso de gas, en cuyo punto la conversión subirá bruscamente hasta cerca del 100 % y se mantiene a este nivel aunque las otras condiciones queden constantes y aunque se aumente más el paso de gas hasta un múltiplo de su valor primitivo. Debe observarse que el estado o las características físicas de la suspensión gas-líquido en volumen expansionado son claramente diferentes de las que tiene un estado espumoso. En la primera la forma de las burbujas gaseosas es generalmente esférica, resultante en un espesor irregular de las capas o películas líquidas entre las burbujas gaseosas, y las dos fases gas-líquido se encuentran en movimiento recíproco relativo. Por otra parte, en una espuma las burbujas gaseosas se ven torzadas a formar polihedros y están separadas por capas o películas líquidas de espesor esencialmente uniforme, que las mueve junto con las burbujas gaseosas en la misma dirección.

Si el paso de gas se aumenta más allá de los límites especificados en el invento, el sistema de la suspensión gas-líquido se destruye gradualmente, como si se juntasen gran número de burbujas gaseosas y rápidamente marchan a la parte superior (burbujeo) (figura 1c), dando por resultado una estratificación de gas y líquido. Entonces la conversión del gas descenderá rápidamente.



Mientras el invento asegura una conversión completa del gas independiente de la presión en la síntesis y de la concentración del catalizador, el empleo de mayores concentraciones en catali-
145 zador va acompañado, según el presente invento, de un aumento en el paso de gas y habrá de permitir, de modo especial cuando se emplea presión aumentada en la síntesis, un aumento apreciable en rendimiento por unidad de tiempo y por metro cúbico del espacio de reacción, rendimiento que puede llegar hasta 4.000 kgs.
150 de productos sintéticos en las 24 horas.

Las ventajas logradas a base de una actividad prolongada del catalizador y a los elevados rendimientos por unidad de metal base en el mismo catalizador, queda demostrada por ejemplo, por el hecho de que una tonelada de hierro en el catalizador produ-
155 cirá por término medio 700 toneladas de productos sintéticos durante todo el periodo de servicio del catalizador, de unos 90 días.

Aunque se han hecho varias veces varios intentos para atenuar la formación de metano en la hidrogenación de óxido de carbono, por ejemplo empleando temperaturas bajas constantes en la
160 síntesis, ningún procedimiento de hidrogenación del óxido de carbono se ha dado hasta ahora a conocer que resuelva satisfactoriamente este problema. Métodos antes conocidos de síntesis y particularmente los realizados en condiciones que intentan rendimien-
165 tos relativamente elevados, producen metano en cantidades considerables. Pero este no es el caso del procedimiento del presente invento, en el que no tiene lugar formación apreciable de metano. Este efecto es muy nuevo e inesperado ya que los muchos intentos fracasados realizados para controlar la formación inconveniente-
170 mente elevada de metano como parte del proceso de la síntesis, han conducido a la opinión general de que la formación de grandes cantidades de metano es una calamidad inevitable.



198742

Una de las ventajas del procedimiento del invento es la de que permite utilizar en la síntesis temperaturas más altas de las que eran normalmente posibles dentro de los límites requeridos para rendimientos relativamente elevados. De ordinario las temperaturas superiores a unos 250°C favorecen la producción de metano y la separación de carbono, lo que da por resultado rendimientos peores y es necesario con el fin de mantener un perfecto equilibrio en favor de los hidrocarburos de más alto peso molecular o de los derivados de los hidrocarburos, el emplear ordinariamente temperaturas bastante bajas.

Procediendo, sin embargo, en concordancia con el invento, no existen tales limitaciones y la temperatura de reacción puede en general elevarse en por lo menos 10-70°C por encima del límite superior considerado normalmente como seguro para la completa conversión del gas con un mínimo de productos secundarios indeseables. El límite superior de temperatura se regula solamente por la exigencia de que el hidrocarburo o aceite particular empleado para la suspensión no se afecte perjudicialmente por reacciones de cracking, y de ordinario una temperatura de 360°C constituye el límite más allá del cual puede presentarse el peligro de cracking. Para obtener los mejores resultados se ha descubierto ser preferible emplear para la síntesis temperaturas entre 200° y 360°C, y mejor entre 220° y 320°C. De esta manera, utilizando temperaturas de síntesis más altas, es posible lograr la ventaja de velocidades de reacción más elevadas y favorecer de este modo la formación de hidrocarburos predominantemente de bajo peso molecular, grandemente no saturados y más altamente isomerizados, sin ninguna formación excesiva de metano o deposición apreciable de carbono, gracias a lo cual toda la producción se logra en forma de productos convenientes. De este modo el rendimiento final



en productos sintéticos por unidad de volúmen de gas de síntesis empleado se aumenta todavía más.

205 Los adjuntos dibujos ilustran en sección transversal una cámara de reacción adecuada para utilizarse en el procedimiento según el invento, siendo la única diferencia entre las figuras la, lb y lc las diferencias antes indicadas en las dos fases del sistema líquido-gas, presentando la figura la menor cantidad que
 210 las limitaciones críticas para el paso del gas en conformidad con el invento, la figura lb un exceso de estas limitaciones críticas y la figura lc una ilustración del sistema de dos fases cuando se trabaja dentro de estas limitaciones. La cámara de reacción comprende, como se ilustra, la pared exterior cilíndrica 1 que en-
 215 cierra la zona de reacción cargada con la suspensión del catalizador. El conducto 2 de entrada del gas está previsto en el fondo de la cámara de reacción y el gas de síntesis pasa por él y por un distribuidor 3 formado preferentemente por un filtro poroso, por ejemplo de material cerámico. La cámara de reacción lleva el con-
 220 ducto 7 de salida del gas en la tapa 6 y está además provista de un conducto de expulsión 5. Puede preverse una disposición cualquiera conveniente para mantener las temperaturas (no ilustrado) provisto de una doble camisa por la cual se haga pasar un líquido conveniente de intercambio térmico según se conoce en esta clase
 225 de instalaciones, y el cual puede servir bien como medio calentador, bien como medio refrigerante en concordancia con las condiciones particulares requeridas en la cámara de reacción en cualquier tiempo dado. Cuando el gas de síntesis se introduce en la cámara de reacción por el conducto 2, se distribuirá y dispersará
 230 dentro del líquido por medio de la capa o lechopposo o por el filtro 3. La línea de puntos 4 indica el nivel normal del líquido de la suspensión del catalizador antes de que se introduzca gas dentro de la cámara de reacción. La línea 8 señala el nivel de las



235 fases suspensión-gas cuando se trabaja dentro de los límites crí-
ticos del invento. Las burbujas grandes indican una interrupción
de la fase gas-suspensión homogénea, como se ha ilustrado en la
figura 1c. Naturalmente que en todos los casos en que la cámara
de reacción tiene que funcionar a una presión positiva de sínte-
sis, se comprenden dispositivos adecuados (no ilustrados) para
240 mantener dicha presión.

El gas de síntesis conveniente según el invento es la mez-
cla gaseosa convencional que generalmente puede aplicarse para la
síntesis de productos de hidrocarburos en conformidad con el pro-
cedimiento del tipo Fischer-Tropsch para la hidrogenación del óxi-
do de carbono. Dicho gas de síntesis puede incluir un producto
245 gaseoso obtenido, por ejemplo, mediante una reacción típica del
gas de agua o puede producirse de cualquier otro modo conveniente
ya conocido en la industria para este tipo de reacciones. El acei-
te empleado para la suspensión del catalizador será preferentemen-
te un aceite de hidrocarburo con un punto de ebullición que en las
250 condiciones de temperatura y presión a que se realiza la hidroge-
nación particular del óxido de carbono, no se volatilice aprecia-
blemente. Así, por ejemplo, se prefiere emplear una fracción de
producto oleoso de hidrocarburo con un punto de ebullición gene-
ralmente un poco superior a la temperatura más alta de reacción
255 que se habrá de aplicar en la síntesis. Dentro del fin general del
invento resultan normalmente satisfactorias las fracciones oleosas
de productos de hidrocarburos que hierven entre los 250 y 360°C.
Sin embargo en la forma de ejecución preferida del invento se ha
260 encontrado ser ventajoso emplear, para la suspensión del catali-
zador, un producto oleoso obtenido en la misma síntesis y que po-
sea el punto de ebullición requerido.

El catalizador empleado en el procedimiento del invento pue-
de ser cualquier catalizador conveniente empleado convencionalmen-



265 te para la hidrogenación del óxido de carbono en conformidad con
 la síntesis del tipo Fischer-Tropsch. Estos catalizadores contie-
 nen, como es sabido metales del octavo grupo del sistema periód-
 ico, tales como el hierro, níquel, cobalto o rutenio. Sin embargo,
 según una forma preferida de ejecución, se prefiere emplear un
 270 catalizador de hierro. Catalizadores de este tipo pueden obtener-
 se, como es bien sabido, por ejemplo de óxidos férricos o también
 de otros tipos de compuestos de hierro, como son sales de hierro,
 en las condiciones particulares de fabricación cuidadosa en con-
 formidad con la práctica bien conocida. Estos catalizadores de
 275 hierro obtenidos de óxidos férricos son de una actividad excepcio-
 nalmente elevada. Como es sabido, el material catalítico se intro-
 duce primeramente en la zona de reacción en la forma del óxido me-
 tálico o de otro compuesto metálico reductible y luego se somete
 a una reacción reductora. Así puede introducirse en estado seco,
 280 o preferentemente suspendiendo el óxido u otro material catalíti-
 co reductible en el aceite que se ha de emplear como transporta-
 dor, y sometiendo en él el material a una reacción reductora, por
 ejemplo a la acción de un gas de síntesis, gracias a lo cual el
 material catalítico se transforma en su estado activo. Los mate-
 285 riales catalizadores de óxido férrico activo ofrecen la ventaja
 de que el material catalítico activo obtenido del mismo, catali-
 zará la hidrogenación del óxido de carbono en hidrocarburos inclu-
 so a temperaturas relativamente bajas. Sin embargo con el fin de
 producir productos sintéticos de bajo punto de ebullición que sean
 290 ricos en olefinas e isohidrocarburos, el procedimiento según el
 invento puede utilizar temperaturas más altas del orden de 280°
 a 320°C. Los catalizadores particularmente adecuados para emplear-
 se en la síntesis a temperaturas tan altas a consecuencia de ser
 relativamente poco sensibles a estas temperaturas, vienen repre-
 295 sentados, por ejemplo, por los siguientes materiales industriales;



escamas o cascarillas de forja, residuos de óxido férrico derivados de la desintegración alcalina de la bauxita, polvo de hierro y limaduras de hierro. Compuestos naturales de hierro, esto es compuestos de origen mineral que pueden emplearse para la catalisis en conformidad con el invento, pueden también comprender 300 mineral magnético de hierro, mineral rojo (oligisto) de hierro, mineral pardo de hierro, (limonita) mineral de hierro en agujas, goetita, mica rubí de hierro, óxido férrico hidratado, espato férrico y materiales de un tipo similar.

305 Según el grado en que los catalizadores empleados para la síntesis en medio líquido según el invento estén completamente libres de activadores o en general estén constituidos completamente por metales del octavo grupo del sistema periódico o de sus compuestos, es conveniente agregar sustancias activadoras adecuadas convencionalmente conocidas y empleadas para la síntesis según Fischer-Tropsch. Cuando se emplean catalizadores de hierro, 310 la cantidad de activador o activadores, no debe ser superior a 1 % en peso del hierro contenido en el catalizador. El cobre, por ejemplo es un aditamento activador de esta clase. Los catalizadores de cobalto y níquel pueden activarse por adición de torio, 315 magnesio o cobre o de sus compuestos en cantidades no superiores a 5 % del metal básico catalítico contenido en el catalizador. Para aumentar más la actividad pueden agregarse a los catalizadores compuestos alcalinos, escogidos según la calidad requerida 320 de los productos sintéticos.

Un método preferido para el proceso de conversión según el invento de los materiales catalizadores oxídicos antes indicados, en particular del material catalizador de óxido de hierro, en su forma activa, comprende el tratamiento del material en estado de 325 partículas (preferentemente molido en molino de bolas) en la cámara de reacción en presencia de aceite y preferentemente como dispersión oleosa en suspensión, atemperaturas de unos 10^o-50^oC

198742



330 superiores a las empleadas en la siguiente síntesis, con óxido de carbono o gases conteniendo óxido de carbono como elemento principal, a presiones de 1-10 atmósferas superiores a la presión atmosférica y preferentemente superiores en dos atmósferas a la presión atmosférica, con una cantidad por hora de corriente gaseosa dentro de la cámara de reacción de más de 100 Nm³ de gas por m³ de suspensión de catalizador. Con esta forma de tratamiento se logra una actividad elevada y una dispersión fina y uniforme del catalizador gracias al desmembramiento de las partículas. Si se emplean catalizadores de hierro de poca sensibilidad a la temperatura, no es necesario aumentar la temperatura de conversión por encima de la temperatura de la siguiente síntesis en el grado señalado. Como consecuencia de la elevada temperatura de reacción de estos catalizadores especiales de hierro, la conversión con óxido de carbono puede fácilmente realizarse a las mismas temperaturas que las de la reacción.

345 En otro método para convertir el material catalizador oxidado en su forma activa, puede emplearse un procedimiento seco. En este caso el material dividido, preferentemente material triturado en molino de bolas, se somete en estado seco a un agente reductor adecuado. Esto puede realizarse en una cámara del tipo de la de reacción, siendo, sin embargo, conveniente en este caso emplear una mezcla de gas del tipo de la síntesis mejor que óxido de carbono o hidrógeno solo. En contraste con la conversión en presencia de un medio oleoso, en el que se emplean presiones positivas, se prefiere generalmente la presión atmosférica, siendo las presiones más elevadas perjudiciales para la reacción transformadora. Se emplean pasos de corriente en la cámara de reacción inferiores a unos 50 Nm³ por cada m³ de volumen de contacto empleado. Sin embargo como para la conversión se requiere un periodo abreviado de reacción y a causa de la actividad relativamente elevada del catalizador, es conveniente tratar el material cata-

198742



360 lizador seco que se ha de transformar, con una mezcla gaseosa en una corriente superior preferentemente a 600 litros por material de contacto y por hora de corriente a temperaturas entre 230° y 500°C, y en el caso de catalizadores oxídicos de hierro, preferentemente entre 300° y 350°C y a la presión atmosférica normal o
365 incluso a presión reducida. En algunos casos puede emplearse presión ligeramente aumentada. Sin embargo deben evitarse presiones del orden de magnitud prescritas para el método arriba descrito de conversión en contacto de aceite. También es posible realizar esta conversión de material catalizador seco volviendo al ciclo
370 los gases salientes o por lo menos una porción de los mismos en proporción volumétrica de una parte de gas de refresco por cada una a 30 partes de gas saliente, eliminando o no eliminando el anhídrido carbónico de la mezcla gaseosa. Después de la conversión, el material catalizador activado obtenido de este modo se muele
375 luego con aceite o se dispersa de otro modo en el aceite y así queda dispuesto para emplearse según el invento. Cuando se aplica el método de conversión del material seco, el material catalizador del tipo oxídico no necesita imprescindiblemente hallarse presente en estado finamente dividido. Es posible realizar la conver-
380 sión con materiales presentes en piezas relativamente grandes. En realidad resulta prácticamente más fácil en muchos casos moler o subdividir de otro modo el material catalizador oxídico reducido en comparación con el material oxídico no reducido. También es posible según la práctica convencional y conocida obtener cataliza-
385 dor oxídico, por ejemplo material catalizador de óxido de hierro, por conveniente precipitación en forma de polvo muyfino hasta de un material finamente granulado, sin necesidad de moler piezas gruesas. En este caso el material catalítico reducido o activado se obtiene en estado seco en partículas subdivididas suficiente-
390 mente para ser dispersadas con relativa facilidad en el aceite según el invento.



Es conocido el fenómeno de que la síntesis de hidrogenación del óxido de carbono requiere temperaturas progresivamente crecientes acomodadas a la exhaustión progresiva del catalizador en operaciones esencialmente continuas. De ordinario estas temperaturas aumentadas son necesarias para aumentar la reactividad o mejor para compensar la pérdida de actividad del catalizador debida a su exhaustión parcial. Por otro lado las temperaturas aumentadas dan lugar a la formación de productos secundarios inconvenientes.

395

Procediendo, sin embargo, según el presente invento, las temperaturas aumentadas no darán lugar a tal formación de productos secundarios indeseables. Así es posible elevar la temperatura gradualmente dentro de la cámara de reacción y hasta que no interfiera materialmente con la síntesis o sus productos y actualmente para compensar de este modo cualesquiera pérdidas que pueda sufrir un catalizador parcialmente agotado. De este modo es posible en conformidad con el invento mantener esencialmente los resultados y producciones beneficiosas aún después de un tiempo considerable de funcionamiento y aún cuando se haya agotado una porción del catalizador. Por otro lado, la posibilidad de elevar la temperatura sin interferir con el mecanismo o equilibrio de la reacción en provecho de productos secundarios indeseables, permite mantener un grado de temperatura unos 10-50°C por encima de aquella a que se ha comenzado la síntesis y a que se puede efectuar con éxito la conversión de los materiales catalizadores oxídicos. De este modo ya que la temperatura de la síntesis se encuentra al nivel deseado a que el material catalizador oxídico puede convertirse en catalizador activado es posible añadir de modo continuo o periódico material catalizador finamente dividido en su forma oxídica y preferentemente dicho material catalizador ya suspendido en un aceite de la clase existente dentro de la cámara de reacción al tiempo de la adición de la suspensión catalizadora. Dicha adición se efectuará preferentemente por el lado de entrada del gas

400

405

410

415

420

198742



425 en la cámara de reacción que puede efectuarse continua o periódicamente con una eliminación correspondiente continua o periódica de la suspensión gastada del catalizador por el lado de la salida del gas de la cámara de reacción. De este modo es posible trabajar con una síntesis esencialmente continua y en tiempo sustancialmente ilimitado y puede lograrse una producción constante. En lugar de material no activado, esto es catalizador oxidico, puede emplearse material catalizador activado o gastado y regenerado.

430 Procediendo según el invento en su aplicación a una cámara de reacción en que se ha de mantener un contenido predeterminado de álcali o un grado determinado de álcali, y utilizando en la forma de ejecución preferida del invento un funcionamiento esencialmente continuo con la adición continua o periódica de material catalizador en correspondencia con la eliminación de la suspensión gastada, para lograr los mejores resultados es conveniente mantener esencialmente constante el contenido de metal alcalino dentro de la cámara de reacción. Esto puede lograrse agregando al material catalizador que se ha de introducir de nuevo o agregando junto con este material un contenido de metal alcalino algo superior al que ordinariamente se contiene en el material catalizador dentro de la cámara de reacción por el momento. Esto debe hacerse a causa de las pérdidas de metal alcalino que se producen al eliminar la suspensión de la cámara de reacción y sirve para mantener esencialmente constante el porcentaje de hidrocarburos en exceso de C_3 en el producto total. La cantidad predeterminada en contenido de metal alcalino se encuentra entre 0,1 % y 10 % calculado sobre el monóxido de metal alcalino (por ejemplo K_2O) en relación con el contenido de metal catalizador del catalizador aplicado. Son compuestos adecuados de metal alcalino los óxidos, hidróxidos, carbonatos, hidrocarbonatos, fosfatos, silicatos y boratos de sodio y potasio; también sus formiatos, acetatos o las sales de ácidos orgánicos más elevados, por ejemplo como jabones. La cantidad

198742^{11J}



de compuestos metálicos alcalinos que se ha de introducir con la suspensión nueva de catalizador debe ser tan grande que por lo menos se supla la pérdida de metal alcalino, pérdida que se presenta al eliminar de la cámara de reacción la suspensión del catalizador.

460 Si se desea que se forme una mayor cantidad de productos sintéticos de más alto punto de ebullición, lo que puede lograrse aumentando el contenido en metal alcalino de la suspensión del catalizador, se introduce una cantidad correspondientemente mayor de compuestos de metal alcalino.

465 En otra forma de ejecución del invento se ha descubierto ser posible ajustar las condiciones de modo que el procedimiento pueda adaptarse a cualquier mezcla particular de síntesis, cualquiera que sea la mezcla, bien rica en hidrógeno, bien rica en óxido de carbono. Sirviéndose de una mezcla gaseosa rica en hidrógeno para

470 la síntesis con catalizador de hierro, el agua producida en la reacción penetra con parte del óxido de carbono en la reacción de equilibrio, según la ecuación:



Esto da por resultado que del gas de síntesis se elimina parte del

475 óxido de carbono, expulsándolo de la síntesis de los hidrocarburos y siendocausa de menores rendimientos de productos sintéticos. Se ha descubierto que dentro de las condiciones del procedimiento según el invento como arriba se ha indicado, es posible eliminar sustancialmente este inconveniente, incluso con gases ricos en hi-

480 drógeno y lograr un aprovechamiento prácticamente completo del óxido de carbono con un rendimiento máximo de productos sintéticos por metro cúbico de gas de síntesis empleado. Este resultado se logra reduciendo el periodo de contacto del gas-catalizador, lo que puede conseguirse ajustando de tal modo la cantidad de co-

485 rriente del gas de síntesis a través de las suspensiones que estas suspensiones permanezcan en contacto individual con él durante



solo un periodo relativamente breve de tiempo. Sin embargo la sus-
pensión del catalizador se pone luego repetidas veces en contacto
con el gas de síntesis, gracias a lo cual cada contacto individual
490 es de una velocidad relativamente elevada o lo es la alimentación
a través de la suspensión, mientras el conjunto de contactos por
unidad de tiempo desciende dentro de la proporción general de las
limitaciones de la corriente gaseosa aquí especificadas en confor-
midad con el invento. Asi por ejemplo, gases ricos en hidrógeno
495 (p.e.) 2 vol de H₂ : 1 vol de CO) circulará a una velocidad o pro-
porción de corriente a través de la suspensión hasta quince veces
más alta de la empleada para gases ricos en óxido de carbono (p.e.
1 vol H₂ : 2 vol CO). Esta velocidad 15 veces mayor aplicada a ca-
da contacto individual, y los gases habiendo pasado por la suspen-
500 sión a la proporción de la corriente, se ponen luego de nuevo en
contacto con la suspensión del catalizador durante un suficiente
número de veces dentro de los límites generales del conjunto de
la cantidad de corriente en conformidad con el invento, hasta que
de un modo efectivo se utilice sustancialmente todo el óxido de
505 carbono. Estos contactos repetidos pueden lograrse volviendo al
ciclo los gases salientes en cada caso a través de la misma sus-
pensión con la mayor cantidad mencionada de corriente, o haciendo
pasar estos gases por dentro y a través de pisos sucesivos de una
instalación de síntesis de varios pisos. Volviendo de nuevo al ci-
510 clo parte o todos los gases salientes en conformidad con este pro-
cedimiento, se ha descubierto ser conveniente agregar cierta can-
tidad de gas de síntesis nuevo a la mezcla. En relación con las
condiciones que afectan a la conversión, la proporción H₂ : CO,
como son la presión, la temperatura, la naturaleza del cataliza-
515 dor y la cantidad de gas de refresco introducido, se ha descubier-
to ser conveniente mantener la relación de vuelta al ciclo para el
gas saliente respecto al gas nuevo introducido, de unas 2 a 7 ve-
ces mayor que la relación volumétrica H₂ : CO con el gas nuevo in-

198742



roducido.

520 Algunas veces se ha comprobado también ser conveniente
efectuar una adición adecuada que afecte a la tensión superfi-
cial del aceite en la suspensión del catalizador. Este aditamen-
to puede ser uno de los que reducen la tensión superficial o del
tipo de los que aumentan esta tensión superficial. Agentes ade-
525 cuados para modificar la tensión superficial que pueden utilizar-
se en conformidad con el invento, son por ejemplo las sales de
ácidos grasos o de metales alcalinos y de aluminio, preferente-
mente estearato, palmitato u oleato de sodio o de aluminio. Tam-
bién pueden utilizarse para esto por ejemplo piridinas, ésteres
530 de elevado punto de ebullición, preferentemente los de ácidos
inorgánicos, por ejemplo los ésteres de ácido fosfórico.

535 Cuando se emplee la síntesis por pisos múltiples, el pro-
cedimiento comprende el paso de la suspensión catalizadora de un
piso a otro para encontrar en cada piso nuevo gas de síntesis de
refresco.

540 En el procedimiento del invento de un metro cúbico normal
de $\text{CO} + \text{H}_2$ empleados se forman 180 g a 195 g de hidrocarburos.
Las propiedades de los hidrocarburos formados varían dentro de
amplios límites y dependen del catalizador y de las condiciones
de la operación. Pueden por ejemplo obtenerse productos consti-
tuidos predominantemente por olefinas de C_5 - C_8 con un porcenta-
je considerable de isohidrocarburos, o hidrocarburos predominan-
temente sólidos a temperatura normal, ambos con un grado elevado
y pequeño de ramificaciones y ambos con un contenido elevado y
545 pequeño de olefinas.

En el procedimiento según el invento se produce anhídrido
carbónico en grandes cantidades como un producto secundario de
la síntesis. Es conveniente volver a emplear el anhídrido carbó-
nico en el procedimiento de generación del gas con objeto de re-



550 ducir dicho anhídrido carbónico a óxido de carbono. Esta mejora tiene una importancia particular para la producción de gases de síntesis, en los que el contenido en CO es superior al contenido en H₂.

Ejemplo 1.

555 En un tubo vertical de reacción de 20 cm de diámetro, con una superficie de manto de 700 cm en altura que puede enfriarse y calentarse, se hacen pasar 10-15 Nm³ por hora de un gas con la composición de 3 vol CO : 2 vol H₂, a través de una suspensión de un catalizador conteniendo 10 kg de hierro, 40 g de cobre y
560 100 g de K₂CO₃ con un tamaño en las partículas 0,05 mm, en 90 kg de aceite de síntesis de la fracción que destila a 300°-320°C, durante 20 horas, a 280°C y a una presión del gas de 12 at sobre la presión exterior.

Hacia el final de este periodo se inicia una intensa síntesis de hidrocarburos. Mientras se continua con el empleo de gas de síntesis de una composición similar, se adaptan las condiciones para la operación de la síntesis reduciendo la temperatura a
565 285°C, aumentando la presión del gas a 25 atmósferas sobre la presión atmosférica exterior y elevando el paso del gas a 25 Nm³
570 de gas de refresco por hora. Entonces se formará la suspensión catalizador-aceite, juntamente con las burbujas de gas que se desprenderán en una cantidad relativamente pequeña, estableciéndose un sistema estable de tres fases, cuyo volúmen es aproximadamente 60 % mayor que el de la suspensión sola. En estas condiciones se transforma del 96 % al 79 % del óxido de carbono. De un
575 metro cúbico normal de óxido de carbono y de hidrógeno introducidos se forman 183 g de productos sintéticos.

Los productos de la síntesis comprenden:

Porcentaje en peso

580 Metano + etano

3

11 JUL.



198742

Hidrocarburos $C_3 + C_4$ (gas líquido)	21
Hidrocarburos líquidos hasta 180°C	55
Hidrocarburos líquidos 180-320°C	17
Parafina por encima de 320°C	4

585 El número octano de la fracción de 20°C - 150°C es 72 (método del motor).

El 80 % de los hidrocarburos gaseosos y líquidos son no saturados. El contenido de olefinas de los productos líquidos es de 78 %-82 %, siendo 2 % el contenido de alcohol.

590 Si por otro lado se introduce considerablemente menos de 10 Nm³ de gas de síntesis en lugar de los 25 Nm³ por hora, permaneciendo inalteradas las otras condiciones de la operación, el sistema de tres fases de catalizador-aceite-gas se interrumpe, reduciéndose al sistema de dos fases de catalizador-aceite, cuyo
 595 volúmen es solo unos pocos por ciento mayor que el de la misma suspensión antes de introducir el gas. Junto con el decrecimiento en volúmen, la conversión del óxido de carbono desciende por bajo de 70 % y al mismo tiempo se eleva al 7 % el porcentaje de hidrocarburos $C_1 + C_2$ en el total de productos.

600 Ejemplo 2.

Oxido férrico producido por precipitación de nitrato de hierro (III) con subsiguiente lavado y secado rápido, conteniendo 0,5 % de cobre y 0,8 % de K_2CO_3 , se tritura a un tamaño de partículas inferior a 0,05 mm en presencia de tres veces su peso de
 605 aceite de síntesis. Esta suspensión de catalizador-aceite se mezcla en un cilindro alto de reacción a 280°C con una cantidad de aceite de síntesis de la fracción que destila a 300-340°C, de manera que se produzca una suspensión conteniendo 20 % en peso de hierro. A la temperatura de 280°C se trata esta suspensión duran-
 610 te 16 horas con 100-200 Nm³ de óxido de carbono por hora y por metro cúbico de suspensión, a una presión de 3 at. Después de es-

198742



ta activación, se hacen pasar 300 metros cúbicos normales por hora de gas de síntesis conteniendo 38 % de óxido de carbono y 50% de hidrógeno, a través de 1 m³ de suspensión a una temperatura
 615 inicial de 250°C mientras el gas se mantiene a una presión de 20 at. Parte del gas saliente, sin expansión y después de eliminar los productos de la reacción que se separan a 30-50°C, se hace pasar de nuevo por la cámara de reacción junto con gas de síntesis de refresco, en la proporción de 3 volúmenes de gas
 620 vuelto al ciclo por volumen de nuevo gas introducido. Se transforma 92 % del óxido de carbono y el 87 % del hidrógeno. Un metro cúbico normal de CO + H₂ empleados producirán 172 g de productos de la siguiente composición: 6 % de hidrocarburos C₁-C₂; 74 % de gas líquido e hidrocarburos de gasolina con un punto extremo de destilación de 200°C; y 17 % de hidrocarburos con punto
 625 de ebullición superior a 200°C. La gasolina y los hidrocarburos gaseosos líquidos, contienen entre 76 % y 84 % de olefinas.

Con objeto de mantener un paso medio de gas de por lo menos 90 %, el catalizador, después de unas 500 horas de operación,
 630 se elimina gradualmente de la cámara de reacción y se reemplaza por cantidades correspondientes de catalizador nuevo o regenerado, en tal proporción que el tiempo medio de permanencia del catalizador en la cámara de reacción sea de unas 900 horas. La renovación del medio fluido se realiza aproximadamente en la misma
 635 proporción que la del catalizador. El catalizador eliminado de la cámara de reacción, se separa del aceite y puede volverse a emplear en la síntesis después de una simple regeneración, por ejemplo mediante extracción.

El descenso en el contenido del álcali en la cámara de
 640 reacción, lo que ocurre al renovar parte de la suspensión, se compensa proveyendo al catalizador que se ha de introducir nuevamente, con un contenido de álcali que sea correspondientemente más elevado.

198742



Ejemplo 3.

645 Oxido férrico activo aproximadamente amorfo según el análisis Roentgen, se produce por precipitación de una disolución de nitrato de hierro (III) conteniendo 5-10 % de Se, con carbonato sódico, lejía de sosa caústica o amoniaco, y subsiguiente lavado intenso y rápido secado. Si el contenido natural de cobre
 650 fuese bajo, se agregará una cantidad de nitrato de cobre al catalizador antes de la precipitación, de suerte que se obtenga un contenido final de cobre de unos 0,5-1 % del hierro. Antes de secar se agrega al óxido férrico 0,5 % en peso de K_2CO_3 (en relación con el hierro). El catalizador seco se mezcla con el aceite
 655 de síntesis de la fracción que destila a 290°-330°C en la relación ponderal de 1 : 3 y se tritura a un tamaño en las partículas de menos de 0,01 mm.

Esta suspensión concentrada de catalizador-aceite se mezcla en un cilindro de reacción de 12 m de altura con aceite sintético
 660 calentado de antemano a 280°C de un grado de destilación de 240-330°C en una proporción que se obtenga una suspensión conteniendo aproximadamente 10 % de hierro.

Bajo una presión de 10-15 at por encima de la presión atmosférica se trata inmediatamente esta suspensión con 150 Nm³ de
 665 gas de síntesis por hora y por m³ de suspensión de catalizador-aceite a 270°-275°C. El gas de síntesis contiene aproximadamente 35 % de CO y 55 % de H₂, estando el resto constituido por CO₂ y N₂. Al final de 5-10 horas, tan pronto como se ha consumido el 96 al 98 % del CO, la temperatura se reduce a 255°C, se aumenta
 670 el paso por hora del gas de síntesis a 220 Nm³ por m³ de cámara de reacción, una parte del gas saliente se mezcla con gas nuevo de síntesis y se hace pasar de nuevo sobre el catalizador en la proporción de 3,5 volúmenes de gas vuelto al ciclo por volumen de nuevo gas introducido, sin expansión previa. Antes de volver
 675 a introducir el gas saliente en el proceso de la síntesis, dicho

198742



gas se priva de los hidrocarburos sintéticos arrastrados con él y depositados a temperatura normal y también del agua de la síntesis.

La vida media de servicio del catalizador hasta que el rendimiento desciende al 90 % del valor inicial es aproximadamente de 800-1200 horas. Dentro de este periodo el catalizador se reemplaza gradualmente por catalizador nuevo o regenerado sin ninguna interrupción en la operación, para mantener a nivel constante el rendimiento o producción del aparato de síntesis. La temperatura media de la síntesis es de 275°C.

Se obtienen los siguientes resultados:

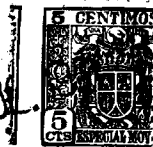
Hidrocarburos: 174 g por Nm³ de CO + H₂ empleados.

Composición: C₁ + C₂ 3,5 %
 C₃ + C₄ 16 %, contenido de olefinas 74 %
 C₅ - C₉ 61 %, contenido de olefinas 77 %
 C₁₀ + superiores 19,5 %

Además se produjeron 2,7 % de alcoholes solubles en agua.

300-350 toneladas de hidrocarburos de C₃ y más elevados se produjeron por tonelada de hierro. Un metro cúbico de cámara de reacción producirá 800 kg de hidrocarburos C₃ y más altos en 24 horas.

Empleando un catalizador alcalinizado con 1-3% de K₂CO₃, mientras los hidrocarburos parafínicos de elevado peso molecular acumulados en la cámara de reacción se eliminan fácilmente, por ejemplo mediante filtración de parte de la suspensión que se ha de evacuar continuamente o a breves intervalos, se forma un producto de síntesis constituido predominantemente por hidrocarburos sólidos a la temperatura normal con un rendimiento de 170-178 g por Nm³. El 70 % de este producto tiene un punto extremo de destilación superior a 320°C, mientras los hidrocarburos C₁ + C₂ descienden por bajo del 2 %.



El rendimiento en hidrocarburos de elevado peso molecular con punto de ebullición superior a 320°C puede aumentarse en 150 g por Nm³ de CO + H₂ y más, introduciendo continuamente en la
 710 cámara de reacción cantidades correspondientes de hidrocarburos de más bajo peso molecular con punto de ebullición inferior a 320°C, sometiéndose estos hidrocarburos al engrandecimiento molecular durante la síntesis. Para este objeto pueden utilizarse hidrocarburos parafínicos lo mismo que olefinas.

715

Ejemplo 4.

Un residuo ferruginoso de la desintegración alcalina ordinaria de la bauxita, conteniendo unos 60 % de Fe₂O₃, se priva de la mayor parte de su contenido de Na₂CO₃ + NaOH importante aproximadamente el 5-6 %, por lavado con agua ligeramente caliente y
 720 se mezcla con unos 2 % en peso de K₂CO₃ con relación al contenido de hierro. Después de secar, se muele el catalizador en presencia de aceite. La operación puede empezarse con CO a unas 2 atmósferas sobre la exterior y con gas de síntesis conteniendo CO y H₂ a 10 atmósferas sobre la presión exterior, según se ha descrito en los
 725 ejemplos 2 y 3.

En una suspensión del catalizador en un aceite de hidrocarburo producido sintéticamente con un grado de destilación de 290-330°C, conteniendo 50 g de Fe por litro, se transforman 140 Nm³ de gas de síntesis por hora y por metro cúbico de medio fluido
 730 en las siguientes condiciones: presión del gas 15 atmósferas sobre la presión exterior; temperatura 255°-310°C del gas de síntesis conteniendo 54 % de CO y 35 % de H₂, con un solo paso del gas. Con una transformación del CO al principio de 96 % y finalmente de 88 %, un Nm³ de CO + H₂ empleados producirá por término
 735 medio los siguientes productos:

Total de hidrocarburos:	182 g
Incluidos hidrocarburos C ₁ + C ₂	16 g

198742



	Gas líquido C ₃ + C ₄	31 g	con 85 % olefinas
	Gasolina (15°-200°C)	95 g	con 83 % olefinas.
740	Gas oil (200°-320°C)	28 g	con 76 % olefinas
	Hidrocarburos superiores a 320°C	7 g	
	Alcoholes solubles en agua	5 g	

Sin regeneración la vida del catalizador es de 600-700 horas de servicio que es igual a una producción 250-280 toneladas de productos (hidrocarburos C₃ e hidrocarburos superiores e incluidas las parafinas sólidas) por tonelada de hierro contenido en el catalizador.

Ejemplo 5.

Un catalizador producido por descomposición térmica rápida de nitrato férrico que contiene 0,5 % de cobre y 0,6 % de K₂O con relación al contenido de hierro, se muele en un molino de bolas con tres veces su peso de aceite de hidrocarburos producido durante la síntesis y con un punto de ebullición de 280°-320°C y se introduce en una cámara de reacción previamente calentada a 280°C, en la que ya se encuentra una cantidad similar en peso del mismo aceite sintético. Toda la suspensión contiene aproximadamente 20-22 por ciento en peso de hierro. Una cantidad de estearato sódico igual al 2 por ciento en peso del contenido de hierro se agrega a esta suspensión. En lugar de estearato sódico pueden emplearse otras sales de ácidos grasos de los metales alcalinos o de aluminio, piridina o ésteres orgánicos de ácido fosfórico, generalmente en cantidades entre 0,1 % y 4 % en peso del hierro en el catalizador.

Desde el fondo de la cámara de reacción se hace pasar un gas de síntesis (esto es un gas de refresco) con un contenido de aproximadamente 38 % en volumen de hidrógeno y 55 por ciento en



770 volumen de óxido de carbono a través de la suspensión en estado de fina distribución y a una presión de 20 atmósferas con una velocidad espacial de 400 (esto es, 400 metros cúbicos normales de gas de síntesis por metro cúbico de suspensión y por hora). Después de 2-3 horas se ha convertido el 96 % - 98% del óxido de carbono. A continuación la temperatura de la síntesis se hace descender dentro de 24 horas desde 280°C a 260°C o 265°C. En 400 horas de trabajo se transforma por término medio el 93 % del óxi-
775 do de carbono y en 700 horas un promedio de 96 % de CO queda transformado. Cada metro cúbico normal del gas de síntesis empleado produce al principio un promedio de 182 g y en todo el periodo de trabajo un promedio de 174 g de hidrocarburos con más de 2 átomos de carbono por molécula, con un contenido de compues-
780 tos orgánicos conteniendo oxígeno de unos 4 %. El 65 % de los productos sintéticos está constituido por la fracción de hidrocarburos con punto de ebullición dentro del orden de 20°-150°C, el 17 % está constituido por aceites de hidrocarburo de más alto punto de ebullición y el 16 % está constituido por hidrocarburos
785 de C₃ y C₄. La proporción de olefinas en los productos de toda la síntesis llega aproximadamente al 82 %.

En el decurso de las 700 horas de trabajo la temperatura de la síntesis se aumenta gradualmente a 295°C. Durante todo el periodo de trabajo se obtienen aproximadamente 2.000 kg de pro-
790 ductos sintéticos con 1 kg de hierro en el catalizador. La producción media de hidrocarburos con tres y más átomos de carbono por molécula llega a 1530 kg diarios por metro cúbico de suspensión de catalizador.

Resultados semejantes se obtienen empleando convencional-
795 mente otros catalizadores adecuados para la hidrogenación del óxido de carbono, por ejemplo, catalizadores de níquel, cobalto o rutenio. Los métodos para la preparación y activación de estos catalizadores son muy semejantes a los métodos indicados para la

198742



preparación y activación de catalizadores de hierro oxidico.

:--:--:--:--:--:--:--:--: N O T A :--:--:--:--:--:--:--:--:

800

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

1.- Un procedimiento para la hidrogenación de óxido de carbono que comprende hacer pasar una mezcla gaseosa conteniendo óxido de carbono e hidrógeno a través de un catalizador de hidrogenación del óxido de carbono suspendido en un aceite de hidrocarburo, conteniendo la suspensión 50-500 g de metal del catalizador básico por litro, siendo el tamaño de las partículas del catalizador de 0,002-1 mm y siendo la cantidad de paso de la mezcla gaseosa, expresada en litros normales, por hora, por litro de suspensión, de 10-30 veces el contenido porcentual en peso del metal base del catalizador en la suspensión, y a una presión dentro del orden de 3-150 atmósferas, adaptándose esta presión a la indicada cantidad de paso de la mezcla gaseosa, de tal modo que la proporción de paso de la mezcla gaseosa a dicha presión se encuentre dentro del orden de 5-100 litros por hora y por litro de suspensión del catalizador, gracias a lo cual la mezcla de gas y de suspensión del catalizador alcanza un volumen constante aproximadamente 40 % a 100 % mayor que el volumen de la misma suspensión.

2.- Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, en el que el metal del catalizador básico es un metal del octavo grupo del sistema periódico.

3.- Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 2, en el que el metal básico del catalizador es hierro.

4.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos precedentes, en el que el aceite de hidrocarburo es uno que no sufre cracking en las condiciones del procedimiento.

5.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera



de los puntos precedentes, en que el orden de ebullición del
aceite de hidrocarburo se encuentra dentro del orden de 250°C-
830 360°C.

6.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera
de los puntos precedentes, en el que se agrega al aceite un agen-
te para modificar la tensión superficial del mismo aceite.

7.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera
835 de los puntos precedentes en que la temperatura se encuentra den-
tro del orden de 160°C-360°C.

8.- Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 7,
en el que la temperatura se encuentra dentro del orden de 220°C-
320°C.

840 9.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera
de los puntos precedentes, en el que el catalizador contiene uno
o más de los metales cobre, torio y magnesio o de sus compuestos
como activadores.

10.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos
845 3 y 9, en el que el activador o los activadores no constituyen
más del 1 % en peso del hierro.

11.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera
de los puntos precedentes, en el que el catalizador contiene uno
o más compuestos de metales alcalinos.

850 12.- Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 11,
en el que el contenido de metal alcalino, calculado como monóxi-
do de metal alcalino, del catalizador se encuentra en el orden
de 0,1-10 % en peso del metal básico del catalizador.

13.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera
855 de los puntos precedentes, en que el catalizador gastado se re-
pone intermitente o continuamente con catalizador activo.

14.- Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 13,
en que el catalizador activo contiene un contenido de metal al-



calino mayor que el catalizador gastado eliminado.

860 15.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera
de los puntos precedentes, en el que con un catalizador de hierro
y una mezcla gaseosa conteniendo más hidrógeno que óxido de car-
bono, la mezcla gaseosa se hace pasar repetidas veces a través
de la suspensión del catalizador a una proporción de corriente
865 aumentada hasta quince veces mayor que la cantidad de corriente
señalada en el punto 1, siendo la duración total de contacto
entre la mezcla gaseosa y la suspensión del catalizador durante
los repetidos pasos, igual al tiempo de contacto cuando se hace
pasar con una proporción de corriente dentro de los límites se-
870 ñalados en el punto 1.

16.- Un procedimiento según lo reivindicado en el punto
15, en el que la mezcla gaseosa se hace pasar a través de la sus-
pensión del catalizador en varios pisos de una instalación de
pisos múltiples.

875 17.- Un procedimiento según lo reivindicado en el punto
16, en el que la mezcla gaseosa vuelta al ciclo se adiciona de
mezcla gaseosa de refresco a cada paso a través de la suspensión
del catalizador.

18.- Un procedimiento según lo reivindicado en el punto
880 17, en el que la proporción de mezcla gaseosa vuelta al ciclo
respecto a la mezcla gaseosa de refresco, es 2-5 veces la pro-
porción volumétrica del hidrógeno al óxido de carbono en la mez-
cla gaseosa de refresco.

19.- Un procedimiento que emplea un catalizador de hierro
885 según lo reivindicado en cualquiera de los puntos precedentes,
en el que el catalizador de hierro se prepare de limaduras de
hierro, polvo de hierro, cascarilla de forja, óxido férrico de-
rivado de la desintegración alcalina de bauxita, magnetita, oli-
gisto rojo, mineral de hierro, mineral de hierro en agujas, mica



890 rubí de hierro, gosteta, limonita, óxido férrico hidratado y es-
to de hierro.

20.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera
de los puntos precedentes, en el que el metal básico del cataliza-
dor, en la forma de su óxido u otros compuestos reductibles, se
895 muele, y antes de emplearle en la hidrogenación del óxido de car-
bono, se somete en presencia de un aceite al tratamiento con un
gas reductor constituido grande o totalmente por óxido de carbono,
a una temperatura 10-50°C superior a la temperatura en la hidroge-
nación subsiguiente del óxido de carbono, y a una presión absoluta
900 de 2-11 atmósferas, preferentemente de 3 atmósferas, siendo la can-
tidad de corriente gaseosa superior a 100 volúmenes de gas por vo-
lúmen de catalizador y aceite por hora.

21.- Un procedimiento para la hidrogenación de óxido de car-
bono sustancialmente como antes se ha descrito con referencia a
905 cualquiera de los ejemplos.

22.- Un procedimiento para la hidrogenación de óxido de car-
bono sustancialmente como antes se ha descrito.

23.- Un procedimiento para la hidrogenación de óxido de car-
bono sustancialmente como antes se ha descrito con referencia a
910 los adjuntos dibujos.

24.- Un procedimiento para la producción de un catalizador
destinado a usarse en la hidrogenación de óxido de carbono, sus-
tancialmente como antes se ha descrito.

25.- Procedimiento para la hidrogenación catalítica de óxido
de carbono en presencia de un líquido.

Tal y como se describe y reivindica en la presente memoria
descriptiva que consta de treinta hojas escritas a máquina por
una sola cara y de una lámina de dibujos.

Madrid, 11 de Julio de 1.951.

ANTONIO FERNANDEZ PASCUAL
R. P.

198742

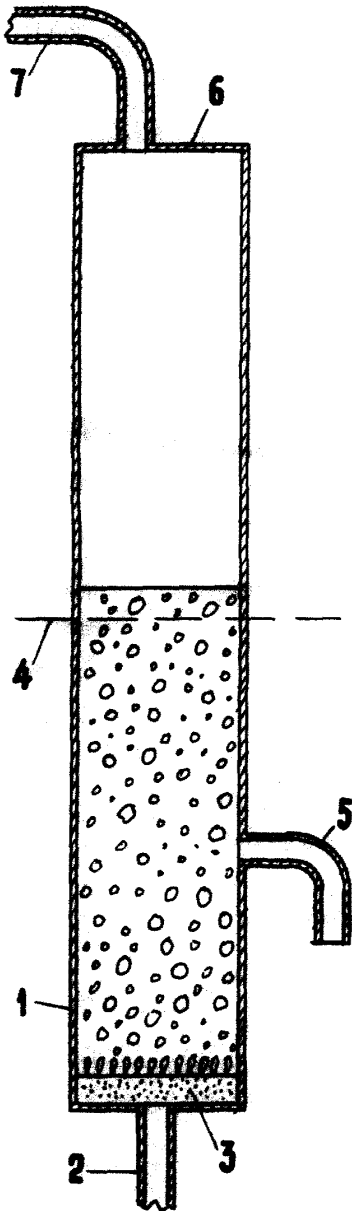


FIG. 1

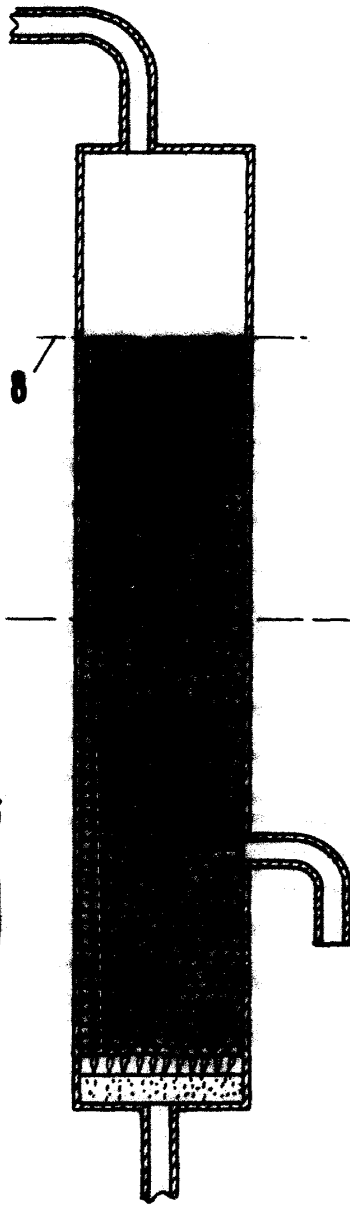


FIG. 2

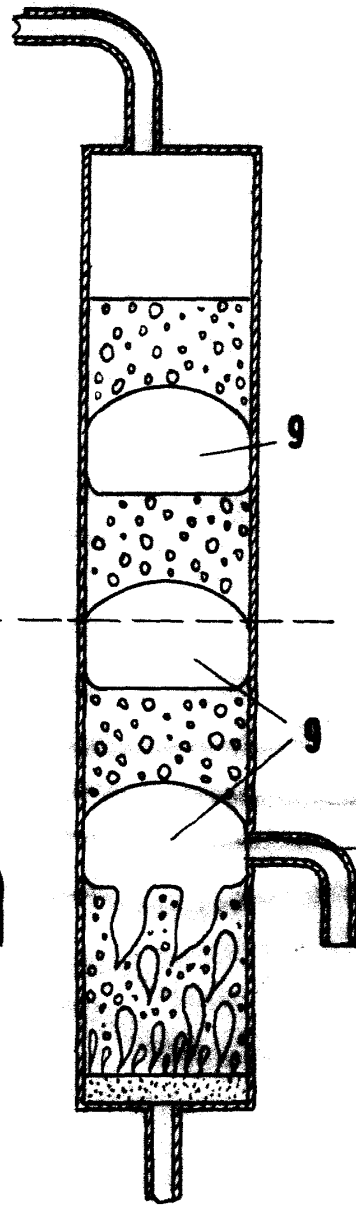


FIG. 3

MADRID 22 JULIO 1951
ANTONIO FERNANDEZ PASCUAL
R.R.

Antonio Fernandez Pascual

ESCALA VARIABLE