



MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

198743

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 PRODUCCION DE
HIDROCARBUROS DE BAJO PUNTO DE EBULLICION
EN LA HIDROGENACION CATALITICA DE OXIDO
DE CARBONO".

=====

El presente invento se refiere a la hidrogenación catalí-
tica de óxido de carbono.

En la hidrogenación de óxido de carbono se pone en contac-
to una mezcla de óxido de carbono e hidrógeno, llamada convencio-
5 nalmente "gas de síntesis", con un catalizador adecuado y se ha-
ce reaccionar para formar hidrocarburos alifáticos del tipo satu-
rado y no saturado, y también derivados de los mismos conteniendo
oxígeno. Esta síntesis se conoce generalmente como la síntesis
Fischer-Tropsch y las condiciones generales de presión, tempera-
10 tura, clase y composición del catalizador y de los aditamentos
catalíticos esenciales para tal síntesis, están bien conocidos
y determinados en la técnica.

El objeto del invento es entre otros la producción de hi-
drocarburos de bajo peso molecular, preponderantemente no satu-

19874311



15 rados, en la hidrogenación catalítica de óxido de carbono del tipo Fischer-Tropsch.

Este y otros objetos se deducirán de la siguiente descripción del invento.

Según el procedimiento del invento, una mezcla gaseosa con-
20 teniendo 0,5-2 volúmenes de óxido de carbono por un volumen de hidrógeno, se hace pasar sobre un catalizador de hierro con un contenido metálico alcalino, calculado como el monóxido metálico alcalino, de no más de 1 % en peso, a una temperatura de 160°-
350°C y a una presión de 2-150 at, en presencia de un líquido or-
25 gánico capaz de disociarse en las condiciones del procedimiento, y sustituyendo el líquido orgánico, gastado en la reacción, por hidrocarburos de peso molecular relativamente elevado y que son líquidos en las condiciones del procedimiento.

El metal alcalino preferido es el potásico y la presión
30 preferida se encuentra en el orden de 9-25 at. El contenido de óxido de carbono-hidrógeno del gas nuevo llevado al proceso debe preferentemente contener unos 1,5 volúmenes de óxido de carbono por cada volumen de hidrógeno.

Procediendo de este modo dentro de las condiciones críticas
35 establecidas para el proceso, no solo los hidrocarburos de alto peso molecular formados normalmente en la síntesis, sino también los hidrocarburos de elevado punto de ebullición, esto es, de elevado peso molecular que se agregan durante la reacción hidrogenadora, se convierten en productos de bajo peso molecular de carácter predominantemente olefínico. Esta conversión en materiales
40 olefínicos de bajo peso molecular tiene lugar con pequeña formación de hidrocarburos normalmente gaseosos, particularmente metano y etano y la formación total de hidrocarburos C_1-C_3 con relación a la producción general de los productos sintéticos comercia-
45 bles, queda reducida una pequeña fracción.

El procedimiento según el invento puede llevarse a cabo en

198743



cualquier síntesis convencional, de horno o de cámara de reacción, y en condiciones convencionales de reacción sintética perfeccionada destinada a utilizar o capaz de utilizar, un material catalizador subdividido cubierto o envuelto por un medio normalmente líquido por lo menos a la temperatura de la síntesis. La cubierta o envolvente del catalizador con medio líquido puede ser desde una sencilla capa del material catalizador subdividido con el agente líquido, hasta una suspensión del catalizador en el medio líquido.

50

55 Asi, en conformidad con el invento, el material líquido para cubrir o envolver el catalizador subdividido puede proyectarse desde arriba sobre, por ejemplo, catalizador granular o en bolitas, durante la síntesis mientras el gas de la misma se hace pasar a través del catalizador desde el fondo a la parte superior. Alternativamente, el catalizador subdividido puede cubrirse completamente en la zona de reacción con el hidrocarburo de elevado peso molecular. Todavía hay otra alternativa, pues el catalizador puede estar presente en una suspensión de partículas subdivididas relativamente finas en el medio de hidrocarburos. Cualesquiera catalizadores de hierro conocidos y utilizables para la síntesis Fischer-Tropsch, pueden emplearse según el presente invento, supuesto que posean un contenido metal alcalino, calculado como monóxido del metal alcalino (por ejemplo K_2O) de por lo menos 1 % próximamente. El estado de subdivisión de este material catalizador y el

60

65

70 tipo del catalizador de hierro empleado deben ser tales y coordinarse de modo que el catalizador subdividido se moje con relativa facilidad por el hidrocarburo de elevado peso molecular, por el que se ha de recubrir o envolver. Dentro de la forma de ejecución preferida del invento, se emplea, sin embargo, el material catalizador en forma de polvo o arenilla relativamente fina, que permita la formación de suspensiones del material en los hidrocarburos de elevado peso molecular.

75

Para utilizarse en conformidad con el presente invento se



prestan como hidrocarburos adecuados, las parafinas y olefinas
80 acíclicas de origen natural o sintético y exentas de venenos de
los catalizadores. Deberán ser líquidas por lo menos a la tempera-
tura y presión de la síntesis y los hidrocarburos líquidos de la
serie alifática con punto de ebullición superior a 250°C o los
hidrocarburos que son sólidos a las temperaturas normales y que
85 por ejemplo normalmente se producen en mayores cantidades en la
hidrogenación catalítica ordinaria del óxido de carbono, se some-
ten a una descomposición particularmente rápida en la práctica del
invento.

Como se ha indicado antes, la marcha general del procedi-
90 miento según el invento comprende presiones del orden entre 2 y
150 at y temperaturas entre 160 y 350°C, con una composición del
gas de síntesis de unos 0,5-2 volúmenes de óxido de carbono por
volumen de hidrógeno. Para que el trabajo sea más eficaz, se ajustan
intensidades de corriente gaseosa correspondientes a una velo-
95 cidad entre 30 y 3000 Nm³/h. por m³ de espacio o cámara llena con
el material catalizador.

Dentro de la forma preferida de ejecución del invento, los
elevados rendimientos en hidrocarburos olefínicos de bajo peso
molecular pueden aumentarse volviendo continuamente al ciclo parte
100 de los gases salientes, introduciéndose los gases dentro de la zo-
na de reacción juntamente con gas de refresco en la proporción de
1 a 10 volúmenes de gases salientes por volumen de gas de refres-
co, próximamente. Pueden obtenerse todavía aumentos en el rendi-
miento separando de los hidrocarburos recuperados de bajo peso
105 molecular y/o de los gases salientes, hidrocarburos con punto de
ebullición superior a unos 200°C y volviéndolos a introducir den-
tro de la zona de reacción catalítica.

El grado de disminución del tamaño molecular depende grande-
mente de las condiciones de la operación y de las propiedades del
110 catalizador, esto es la descomposición será tanto más rápida cuan-



to menor sea el tamaño molecular del producto sintético formado durante la hidrogenación del óxido de carbono. Se ha descubierto, por ejemplo, que con hidrocarburos parafínicos sintéticos con punto de ebullición superior a 280°C, el grado de descomposición es
115 de 60 g y más por metro cúbico normal de gas de síntesis conducido a través de la cámara de reacción.

La hidrogenación catalítica de óxido de carbono se ha llevado a cabo en el pasado en presencia de hidrocarburos de elevado punto de ebullición. En todos los casos, sin embargo, estos hidro-
120 carburos se utilizaban en un medio líquido inerte que no tomaba parte en la reacción sintética. También a veces se ha procurado una evaporación parcial de los hidrocarburos para aumentar la dispersión del calor de reacción y así estos hidrocarburos, después de haberse condensado por fuera de la cámara de reacción, se han
125 vuelto de modo continuo a la misma cámara, sin lograrse ningún cambio en el tamaño molecular. Esto es debido al hecho de que las condiciones de la reacción y los catalizadores empleados, particularmente catalizadores fuertemente alcalinizados, las temperaturas bajas de la síntesis y las velocidades espaciales bajas no producen
130 ninguna reducción en el tamaño molecular. Por otro lado, la llamada descomposición hidrogenadora de hidrocarburos de elevado peso molecular en presencia de catalizadores hidrogenadores es un procedimiento ya conocido, pero se diferencia esencialmente del procedimiento del invento por el hecho de que opera sin hidrogenación
135 simultánea del óxido de carbono, esto es, en ausencia del óxido de carbono, y porque el producto de descomposición contiene un porcentaje elevado de metano, hasta 50 % o más.

Por consiguiente el efecto logrado con el procedimiento del invento es más sorprendente y no podía preverse de antemano. Téc-
140 nicamente se basa en la aplicación de condiciones operatorias y preparaciones de catalizadores que favorecen la formación predominante de productos sintéticos de bajo punto de ebullición, y

198743



drocarburos de más alto peso molecular en la zona de contacto.

145 Tampoco es posible explicar la descomposición en olefinas de peso molecular predominantemente bajo, como se logra por el invento, atendiendo a la afirmación recientemente publicada de que la curva de la distribución del tamaño molecular de los productos de descomposición de hidrocarburos es similar a la curva correspondiente para un producto sintético (véase H. Koch & W. Gilfert, Brennstoff-Chemie, 30,213, 1949). Contrariamente a lo que podía esperarse de esta afirmación, el producto de descomposición obtenido por el procedimiento del invento, a pesar de tener el mismo elevado contenido de olefinas que el producto sintético, no presenta ninguna formación adicional de metano debida a la descomposición. Este es un punto fundamental digno de tenerse en cuenta respecto a la diferencia entre la disminución del tamaño molecular obtenida con el invento y la lograda por todos los otros procedimientos conocidos de cracking.

160 Empleando catalizadores de hierro, el contenido alcalino, expresado como óxido alcalino, no debe exceder de un margen que se regulará por la concentración del catalizador y la temperatura de la síntesis. Cuando se emplean catalizadores de hierro suspendidos en el procedimiento del invento, el contenido de hierro puede ser cuando más de 20-500 g de hierro por litro de líquido de suspensión del catalizador, mientras el contenido alcalino (expresado como monóxido) debe hallarse preferentemente entre 0,15 y 2 g por litro de líquido de suspensión del catalizador.

Ejemplo 1.

170 Una cámara de reacción resistente a la presión, de 3 m de altura, se carga por bajo a través de una placa metálica finamente perforada con una suspensión de un catalizador oxídico de hierro conteniendo 450 g de hierro, 5 g de cobre y 1,1 g de potasio en 4000 g de hidrocarburos parafínicos líquidos hirvientes entre 175 300° y 330°C, a una temperatura de 270°C y a una presión gaseosa

**MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**

7 == 198743 11



de 11 at, y con CO y H₂ en la proporción de 3:2, como gas de síntesis conteniendo 4-5 % de CO₂ con una velocidad espacial de 180 por hora (por ejemplo, 180 Nm³ por metro cúbico de volúmen de la suspensión).

180 El total de productos - 179 g - formado con una conversión de 91 % de CO por Nm³ de CO + H₂ empleado, comprende, además de los hidrocarburos de más alto punto de ebullición y de pequeñas cantidades de alcoholes, 20 g de metano y etano y 96 g de hidrocarburos con un contenido olefínico de 84 % y poseyendo más de 2
185 átomos de carbono por molécula e hirviendo hasta 200°C a 760 mm Hg.

Ejemplo 2.

La misma cámara de reacción empleada en el ejemplo 1 se carga por abajo a través de una placa metálica finamente perforada con la suspensión de un catalizador oxidico de hierro conteniendo 450 g de hierro, 5 g de cobre y 1,5 g de potasio en 4000
190 g de hidrocarburos parafínicos líquidos hirvientes entre 300 y 330°C, a una temperatura de 270°C y a una presión gaseosa de 11 at con CO y H₂ en la proporción de 3:2 como gas de síntesis conteniendo 4-5 % de CO₂ con una velocidad de paso de 300 por hora
195 (por ejemplo, 300 Nm³ por metro cúbico de volúmen de suspensión).

El total de productos - 182 g - formado con la conversión de 92 % de CO por Nm³ de CO + H₂ empleados, además de hidrocarburos de más alto punto de ebullición y pequeñas cantidades de
200 alcoholes, comprende 18 g de metano y etano y 132 g de hidrocarburos de más de C₃ hasta un límite de ebullición de 200°C a 760 mm Hg, con un contenido de olefinas de 84 %.

En conformidad con la constante disminución del volúmen de la suspensión, se bombea continuamente dentro de la cámara de
205 reacción durante la síntesis una cantidad correspondiente de hidrocarburos sintéticos con punto de ebullición entre 290°C-330°C con un contenido de olefinas de 7 %, y una parte de los gases sa-



lientes, una vez enfriados hasta 15°C y mezclados con nuevo gas de síntesis en la proporción volumétrica 1:1 sin expansión, se
210 bombea de nuevo a la cámara de reacción.

El total de hidrocarburos obtenidos es de 218-220 g por Nm³ de gas de síntesis empleado, conteniendo 16 g de metano más etano y 152 g de hidrocarburos con más de 2 átomos de carbono por molécula y con punto de ebullición hasta 200°C, el 86 % de
215 los cuales son olefinas.

Ejemplo 3.

Un depósito de hidratos oxídicos precipitados al calor de ebullición de una disolución común de los nitratos de hierro, cobre y aluminio, conteniendo estos metales en la proporción ponderal de 100:0,5:0,7, se mezcla con 1 % de K₂CO₃ después de lavar,
220 secar a 105°C, en una capa de 1 cm de espesor y de triturarse hasta un tamaño medio en las partículas de 3 mm.

En una cámara de reacción vertical cilíndrica con una altura de 5 m y equipada con tubos verticales conteniendo un agente
225 refrigerante para eliminar el calor de reacción, dicha cámara se carga por arriba con gas de síntesis conteniendo 1 volumen de CO por 1,2 volúmenes de H₂ y parte de los gases salientes, después de haber pasado por un separador de los productos, se bombea nuevamente a la entrada del gas de síntesis donde se mezcla con gas
230 de síntesis nuevo y se vuelve al ciclo por encima del catalizador. La relación volumétrica del gas vuelto al ciclo respecto al gas de síntesis nuevo se ajusta a 2,5:1 aproximadamente. Juntamente con el gas de síntesis se introducen hidrocarburos alifáticos de alto punto de ebullición por la cabeza de la cámara de reacción
235 en una cantidad aproximada de 50-200 g por Nm³ de gas de síntesis goteando sobre la capa superior del lecho catalizador. Después de separar de los gases salientes, la parte no transformada de los hidrocarburos agregados juntamente con los productos sintéticos hirvientes por encima de 200°C próximamente, se separa de los



en la cámara de reacción, como se ha descrito. Las condiciones de la síntesis son: presión del gas de síntesis 15 atmósferas, temperatura 220-300°C. El paso medio del gas es de unos 200 metros cúbicos normales de gas de síntesis nuevo por metro cúbico de volúmen del catalizador por hora.

Empleando una proporción en la vuelta al ciclo de 1 volúmen de gas nuevo por 2,5 volúmenes de gas vuelto al ciclo, aproximadamente el 88 % del óxido de carbono introducido reaccionará en una cámara de síntesis formando 164 g de productos sintéticos orgánicos por metro cúbico normal de CO + H₂ empleado.

Con un paso simultáneo de 120 g por Nm³ de CO + H₂ de hidrocarburos alifáticos con un grado de ebullición entre 200° y 450°C, se separa de los gases salientes un total de 264 g de hidrocarburos con la siguiente composición:

255	Hidrocarburos C ₃	10 g/Nm ³ CO+H ₂ con 88 % olefinas
	Hidrocarburos C ₄	14 g/Nm ³ CO+H ₂ con 87 % olefinas
	Hidrocarburos con punto ebullición entre 25°-200°C	142 g/Nm ³ CO+H ₂ con 86 % olefinas
	Hidrocarburos hirviendo por encima de 200°C	98 g/Nm ³ CO+H ₂

Además se obtiene un total de 14 g de metano, etano y etileno junto con 6 g de alcoholes solubles en agua.

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

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

1.- Un procedimiento para la producción de hidrocarburos de bajo punto de ebullición en la hidrogenación catalítica de óxido de carbono, el cual comprende el hacer pasar una mezcla gaseosa conteniendo 0,5-2 volúmenes de óxido de carbono por 1 volúmen de hidrógeno sobre un catalizador de hierro en estado granular o en forma de partículas, impregnado de un metal alcalino en un grado no superior a 1 % en peso, calculándose el contenido alcalino del catalizador, como monóxido de metal alcalino, a una temperatura



de 160-350°C y a una presión de 2-150 at y en la presencia de compuestos orgánicos que son líquidos y capaces de disociarse en las condiciones del procedimiento, y reemplazando el líquido orgánico, gastado durante la reacción, por hidrocarburos alifáticos con punto de ebullición superior a 200°C.

2.- Un procedimiento para la producción de hidrocarburos de bajo peso molecular, el cual comprende el hacer pasar una mezcla gaseosa, conteniendo 0,5-2 volúmenes de óxido de carbono por 1 volumen de hidrógeno, a través de hidrocarburos alifáticos conteniendo en suspensión un catalizador de hierro, a una temperatura de 160°C-350°C y a una presión de 2-150 at, poseyendo los hidrocarburos alifáticos puntos de ebullición superiores a 200°C y siendo líquidos en las condiciones del procedimiento, conteniendo el catalizador de hierro un metal alcalino que, calculado como monóxido de metal alcalino, no comprende más de 1 % en peso del catalizador, y manteniendo en la zona de reacción la cantidad de hidrocarburos alifáticos esencialmente constante gracias a la adición de hidrocarburos alifáticos con las mismas características.

3.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 o 2, en el que el metal alcalino es potasio.

4.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos precedentes, en que la presión se encuentra dentro del orden de 9 a 25 atmósferas.

5.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos precedentes, en que la mezcla gaseosa de óxido de carbono/hidrógeno contiene 1,5 volúmenes de óxido de carbono por 1 volumen de hidrógeno.

6.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos precedentes, en el que los gases salientes se vuelven al ciclo a la zona de reacción.

7.- Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 6,

198743



305 en el que los gases salientes se vuelven al ciclo en la proporción de 1-10 volúmenes por volumen introducido de óxido de carbono/hidrógeno.

8.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos precedentes, en el que los hidrocarburos alifáticos agregados a la zona de reacción se obtienen de los productos del proceso.

310 9.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 2 a 8, en el que la velocidad espacial de la mezcla, gaseosa óxido de carbono/hidrógeno, se encuentra dentro del orden de 30-3000 volúmenes por volumen del medio de suspensión del catalizador y por hora.

315 10.- Un procedimiento para la producción de hidrocarburos de bajo peso molecular y constituidos principalmente por olefinas sustancialmente como antes se ha descrito.

320 11.- Un procedimiento para la producción de hidrocarburos con punto de ebullición inferior a 200°C, en cuanto producidos por los procedimientos de cualquiera de los puntos precedentes.

12.- Procedimiento para la producción de hidrocarburos de bajo punto de ebullición en la hidrogenación catalítica de óxido de carbono.

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

Madrid, 11 de Julio de 1.951.

ANTONIO FERNANDEZ PASCUAL

Antonio Fernandez Pascual