



**MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**

198744

MEMORIA DESCRIPTIVA

de una Patente de Invención por 20 años,

a nombre de:

STEINFORLEMBERG-WERK REIHEIMFLUSSEN, resi-
dente en Homberg/Niederrhein (Alemania),

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA REDUCCION DEL
ANHIDRIDO CARBONICO".

=====

El objeto del presente invento es un procedimiento para la reducción catalítica de anhídrido carbónico con hidrógeno en hidrocarburos alifáticos elevados o compuestos alifáticos de oxígeno.

- 5 Es conocido un método para reducir el anhídrido carbónico con hidrógeno en metano a presión atmosférica y en presencia de catalizadores pertenecientes al grupo 8 del sistema periódico de los elementos, como molibdeno y plata (véase Franz Fischer, Hans Tropsch u. Paul Dilthey, Brennstoffchemie 6, 265/71 (1925)).
- 10 Gran número de experimentos se han hecho también para obtener por reducción catalítica del anhídrido carbónico a presión atmosférica productos sintéticos distintos del metano, por ejemplo, compuestos orgánicos oxigenados o hidrocarburos con más de un átomo de C en la molécula (véase Herbert Koch u. Hans Küster, Brennstoffchemie 14, 245/51, (1933); Hans Küster, Brennstoffchemie 17, 221 (1936); Franz Fischer, Theodor Dahr u. Albert Meusel,

198744



Brennstoffchemie 16, 466 (1935)). En estos experimentos se ha observado la formación de hidrocarburos de peso molecular mayor que el metano agregando compuestos potásicos al catalizador. Empleando una velocidad por hora de 80 litros normales de $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ por litro de cámara de reacción y por un paso de 80 horas, el rendimiento máximo por Mm^3 de $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ ($K=$ a 760 mm de presión de mercurio y 15°C), obtenido a 200°C y empleando un catalizador de cobalto, fué aproximadamente de 15 g de hidrocarburos con más de un átomo de C por molécula, lo que viene a ser igual a un volumen en hidrocarburos "comerciales" por tiempo de producción de solo 28,8 kg por m^3 de espacio de reacción en 24 horas. La totalidad de los productos sintéticos estaba constituida predominantemente por metano y el contenido de hidrocarburos más altos era de 24 % (Hans Küster, Brennstoffchemie 17, 221 (1936)).

También es conocido el emplear presión aumentada en el gas para la hidrogenación de CO_2 en otros productos además del metano (véase Franz Fischer u Hans Tropsch, Brennstoffchemie 5, 224 (1924)). Empleando hierro en trozos impregnado de KOH como catalizador, con temperaturas superiores a 400°C y presiones gaseosas desde 1,5 a 8 at, 15 m^3 normales por hora de un gas de síntesis conteniendo CO_2 y H_2 a una proporción volumétrica de 1:3, se hicieron pasar a través de una cámara de reacción haciendo volver al ciclo el gas saliente en una proporción circulatoria de 5 volúmenes de gas vuelto al ciclo por volumen de gas nuevo introducido. La velocidad total por unidad de volumen y por hora de corriente gaseosa a través de la cámara de reacción es de unos 90. Con relación a la cantidad de catalizador empleado, se aplicaron solamente $0,03 \text{ Mm}^3$ de gas de síntesis por hora y por kg de hierro. En las condiciones descritas la formación de hidrocarburos superiores al metano no se presentará hasta que el contenido en CO del gas se haya elevado a 19,5 % en volumen, gracias a la reducción primaria de CO_2 en CO. La presencia en el gas de síntesis

198744



de un mayor porcentaje de óxido de carbono que debe formarse
50 primeramente por la transformación de CO_2 con H_2 , se considera
por tanto como una condición fundamental para la formación de
hidrocarburos. Pero el rendimiento en hidrocarburos y alcoholes
más elevados obtenido por este método conocido es verdaderamente
pequeño si se compara con la cantidad formada de metano.

55 El conocimiento deducido de este proceso ha sugerido des-
pués la idea (véase Herbert Koch - Hans Küster, Brennstoffchemie
14, 245 (1933)) el convertir primeramente la mezcla gaseosa
 $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ en $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$, empleando por ejemplo catalizadores de co-
bre, en tal grado que se produzca un gas de síntesis adecuado
60 para la hidrogenación conocida de CO según el método Fischer-
Tropsch.

En otra sugerencia (véase Badische Anilin- und Sodafabrik,
patente alemana 293787 (1913)) para la síntesis catalítica de
hidrocarburos con elevada presión gaseosa se advierte que el em-
65 pleo de anhídrido carbónico en lugar de óxido de carbono habrá
de reducir grandemente la formación de hidrocarburos más eleva-
dos normalmente líquidos.

Nosotros hemos descubierto un procedimiento que permite la
conversión de CO_2 en productos sintéticos de más alto peso mole-
70 cular conteniendo hasta el 80 % y a veces más, de hidrocarburos
de las series superiores a la C_2 . Este resultado se alcanza se-
gún el invento haciendo pasar repetidamente una mezcla gaseosa
conteniendo unos 0,2 - 1,5 volúmenes de CO_2 por volumen de H_2 a
través de una zona de hidrogenación en contacto con un cataliza-
75 dor hidrogenador, que contiene como metal básico por lo menos
uno de los elementos del 8º grupo del sistema periódico y conte-
niendo por lo menos 0,1-6 % en peso de compuestos alcalinos cal-
culado como óxido alcalino, preferentemente hierro, manteniendo
en la indicada zona una temperatura de unos 150-380°C y preferer
80 temente de 240-350°C, y una presión positiva de 1 a 100 y prefe-

193744



rentemente de 10 a 30 at sobre la atmosférica y manteniendo esencialmente la proporción de corriente gaseosa de cada paso de gas a través de la indicada zona de hidrogenación a una velocidad de por lo menos 100-5000 Km³/h por m³ de espacio catalizador, para
85 obtener de este modo en cada paso solo una conversión parcial del indicado CO₂, y separando del gas, entre cada dos pasos sucesivos de la citada mezcla gaseosa, sustancialmente el agua producida en la reacción hidrogenadora. El paso repetido de la mezcla gaseosa puede realizarse por ejemplo, por vuelta de la misma al ciclo o em-
90 pleando varias plantas de síntesis dispuestas en serie, de tal manera que en cada paso del gas solo se transforme un porcentaje relativamente pequeño del mismo, separándose del gas saliente en el mayor grado posible el agua producida por la transformación y la síntesis, antes de que el gas retorne a la cámara de reacción.

95 Procediendo en conformidad con el invento, la temperatura de la síntesis aunque relativamente elevada es no obstante, dentro de las condiciones señaladas para la reacción, inferior a aquella a que se forman cantidades apreciables de metano.

La remoción del agua puede efectuarse por enfriamiento y/o
100 sorción química o física. El empleo de sorbentes químicos, esencialmente neutros en reacción química con relación a los productos sintéticos, por ejemplo del tipo de cloruro cálcico o productos similares, y de adsorbentes físicos que actúen en virtud de actividad superficial, por ejemplo los del tipo de carbón activado,
105 alúmina, gel de sílice, bauxita, tierra fuller bentonita o similares, son los que se prefieren. En particular los adsorbentes del último tipo ofrecen la ventaja de separar simultáneamente de la mezcla gaseosa algunos hidrocarburos y en especial los de las series inferiores. El compuesto metálico alcalino que puede utilizarse para activar el catalizador en conformidad con el invento
110



198744

será preferentemente uno del tipo de reacción básica o alcalina (en contacto acuoso) y comprende de modo particular los óxidos, hidróxidos, carbonatos, silicatos, fosfatos, boratos de sodio y potasio y las sales de sodio y potasio de ácidos orgánicos, especialmente de ácidos alifáticos análogos al ácido acético y sus homólogos.

Para llevar a la práctica el procedimiento según el invento el catalizador puede aplicarse en ausencia o en presencia de un medio líquido. Como en la hidrogenación de CO_2 el calor de reacción por volumen de $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ es aproximadamente un tercio inferior al calor de reacción desarrollado por un volumen igual de $\text{CO} + \text{H}_2$ en la hidrogenación de CO , las dificultades técnicas bien conocidas presentadas en la disposición del calor de reacción y en mantener constante la temperatura de reacción, quedan reducidas de modo considerable en el procedimiento de nuestro invento. Es posible emplear a través de la cámara de reacción velocidades gaseosas elevadas cuando se dispone según el invento, y aún cuando se emplee un catalizador granular en lecho fijo y en ausencia de un medio líquido y sin que se deposite carbón que alcance tal grado que obstruya la cámara de reacción. Procediendo así es conveniente emplear el catalizador en lecho fijo con un tamaño en las partículas de más de 1 mm. Sin embargo dentro del objeto del invento puede también emplearse un catalizador en lecho fijo dentro de un medio líquido.

En el procedimiento descrito del presente invento ofrece especiales ventajas emplear catalizadores en estado seco finamente granulado con un tamaño en las partículas inferior a 1 mm, el cual en las condiciones de una cámara de reacción bastante elevada se mantienen sustancialmente en movimiento turbulento con una velocidad espacial del gas de has 5000 (Nm^3 de gas/h por m^3 de



espacio del catalizador) y superior, correspondiente a una velocidad lineal de la corriente en la cámara de reacción de más de 10 cm por segundo. Esto habrá de simplificar técnicamente la evacuación del calor y reducir en alto grado la deposición de carbón y parafina sobre el catalizador, en comparación con el método conocido de hidrogenación de CO empleando este tipo de catalizadores.

Utilizando catalizadores envueltos por un medio líquido en la hidrogenación de CO₂ según el presente invento, el porcentaje de hidrocarburos de más alto peso molecular en la totalidad de productos, será de 90 % y más. Además empleando catalizadores más fuertemente alcalinizados suspendidos en un medio líquido, se obtienen productos constituidos predominantemente por hidrocarburos sólidos. En contraposición al procedimiento que emplea un catalizador seco a modo de polvo, estos productos de elevado peso molecular no perturbarán la ejecución técnica de la síntesis.

Donde quiera que se emplea aquí la expresión "espacio catalizador" u otra similar, se entiende que con ella se designa el espacio ocupado por el material catalizador cuando está en estado sustancialmente quieto y comprende el espacio ocupado por un catalizador "en lecho fijo", un material catalizador removible en movimiento turbulento, y una suspensión de catalizador en líquido.

Uno de los factores principales para la transformación de un elevado porcentaje de gas según el presente invento, es la remoción durante la síntesis del gas de la reacción, de por lo menos la mayor parte del agua de reacción que teóricamente se produce en una cantidad de 400 g por m³ normal de CO₂ + 3 H₂, esto se consigue transformando únicamente una porción del gas cada vez, separando el agua de reacción, o por lo menos la mayor parte de la misma, del gas parcialmente transformado y sometiendo el remanente del gas por lo menos a una conversión más y preferentemente a



varias conversiones, con la eliminación del agua antes de cada pa-
so a través de la cámara de reacción. Los gases de la reacción,
designados algunas veces como gases de cola o salientes pueden
privarse grandemente de agua gracias a las medidas conocidas de
175 enfriamiento o de sorción química o física. Habiendo privado del
agua los gases salientes se mezclan preferentemente con gas nuevo
de síntesis antes de someterlos a una ulterior conversión. Dichos
gases como tales o juntamente con gas nuevo pueden volverse al ci-
clo a la misma cámara de reacción, o pueden transformarse nueva-
180 mente en una segunda cámara y si es necesario en una tercera, em-
pleando un procedimiento de varias etapas, eliminando sustancial-
mente el agua antes de cada etapa. El enfriamiento del gas resi-
dual o saliente se efectúa convenientemente por refrigeración in-
directa con agua, utilizándose el vapor producido para calentar
185 el gas libre de agua antes de su entrada al aparato de síntesis.

Ejemplo I.

Se emplea un catalizador de hierro para hidrogenación de CO,
obtenido por ejemplo por la reducción conocida de hierro oxidico
con hidrógeno o con óxido de carbono e hidrógeno, conteniendo, en
190 relación con el contenido de hierro, próximamente 0,5 % de cobre
y 0,8 % de K_2CO_3 . Este catalizador se coloca en una cámara de re-
acción resistente a la presión (del tipo de láminas o tubular),
en un estado granular fino con un tamaño en las partículas infe-
rior a 0,2 mm y a 280-340°C se trata con el gas de síntesis de la
195 siguiente composición: 19,9 % de CO_2 ; 0,4 % de CO; 58,5 % de H_2 ,
0,4 % de CH_4 y 21 % de N_2 . El gas entrante por el fondo del depó-
sito de reacción a una presión de 20 at, se introduce en la cámar
de reacción a través de la misma con una velocidad por hora de
próximamente 100-250 litros normales por litro de espacio catali-
200 zador. Una vez que se ha iniciado la síntesis, el gas nuevo se



mezcla continuamente con tres veces su cantidad de gas saliente de la misma cámara de reacción. El gas saliente de la parte superior de la cámara de reacción se enfría hasta 50°C o menos por enfriamiento indirecto con agua, en cuyo proceso se separan y extraen el agua de reacción y los hidrocarburos más elevados. Mediante una bomba de gas resistente a la presión, una parte del gas saliente privado ya de agua se vuelve a la entrada de la cámara de reacción para el gas de síntesis donde se mezcla con gas de síntesis nuevo y se vuelve al catalizador.

Una cantidad de gas saliente, correspondiente a la contracción del volumen gaseoso durante la síntesis, se conduce sobre carbón activo, con o sin expansión previa a la presión atmosférica, para la producción final de hidrocarburos de bajo peso molecular (C₃-C₅).

Se obtienen los siguientes productos con una conversión media de 85 % de CO₂ y 96 % de H₂:

	<u>g por m³ de CO₂ + H₂</u>
Metano, etano, etileno	17
Hidrocarburos C ₃ + C ₄	15 (incluidos 76 % de olefinas)
220 Gasolina, punto extremo de destilación, 15-200°C	37 (incluidos 74 % de olefinas)
Gasolina pesada 200-320°C	26
Hidrocarburos superiores a 320°C	26
Alcoholes C ₁ -C ₄ solubles en agua	11

El rendimiento diario de hidrocarburos con 5 y más átomos de C por molécula y de productos orgánicos oxigenados es en total de unos 500-600 kg por m³ de cámara de síntesis.

Ejemplo II.

Se emplea un catalizador hidrogenador obtenido del modo conocido por precipitación con sosa de una disolución de nitrato de hierro (III) y reducción subsiguiente con H₂ o CO + H₂. Sin embar-



go el mismo se prepara o ajusta en conformidad con la práctica conocida en una composición porcentual en peso (basada en re) de 0,5 Cu y 1 K_2O , y posee un tamaño medio en las partículas de 0,05-0,5 mm. Este catalizador se coloca en un aparato de síntesis subdividido para formar 4 cámaras separadas estancas al gas del tipo de láminas de diferentes volúmenes, en la relación de 20 : 16 : 15 : 11. Las cámaras se comunican por tubos de gas conducidos por cambiadores térmicos por fuera de la cámara de reacción y provistos de separadores del condensado.

Bajo una presión de 20 at. en el gas de síntesis y a una temperatura inicial de 280-300°C, un gas de síntesis exento de óxido de carbono y conteniendo aproximadamente 20 % de CO_2 y 63 % de H_2 junto con nitrógeno y CH_4 , se introduce en la primera y más grande cámara de reacción a una velocidad a través de la misma de 600 (dm^3 de gas/h por m^3 de espacio catalizador). El gas saliente se hace pasar por las subsiguientes cámaras después de eliminar el agua de reacción antes de entrar en la etapa o cámara inmediata. La contracción del volumen gaseoso a través de las cuatro cámaras es en total de unos 60 %. En todo el periodo de trabajo de 600 horas, habiendo aumentado gradualmente la temperatura de la síntesis hasta 320°C, el 82 % del anhídrido carbónico empleado se transformaron al principio y el 75 % al final. En este procedimiento un metro cúbico normal de $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ empleado producirá por término medio 120 g de hidrocarburos de la siguiente composición:

	<u>% en peso</u>
Metano, etano, etileno	12
hidrocarburos $\text{C}_3 + \text{C}_4$	7
Gasolina 20-200°C	24
hidrocarburos 200-320°C	21
260 Hidrocarburos por encima de 320°C	33
Alcoholes $\text{C}_2 - \text{C}_5$	3

1927

192744



en la síntesis de los hidrocarburos, gracias a hacer circular una porción del gas residual o gracias a efectuar la síntesis en varias etapas acopladas en serie.

295 2.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque se emplean catalizadores que durante la síntesis se envuelven por un medio líquido en las condiciones de la misma síntesis, disponiéndose fijo el catalizador o suspendiéndolo finamente dividido en el medio líquido.

300 3.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque el catalizador en ausencia de un medio líquido se emplea dispuesto fijo con un tamaño en los granos de más de 1 mm.

305 4.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque el catalizador en ausencia de un medio líquido se dispone con un tamaño en los granos de menos de 1 mm empleando en la cámara de síntesis para la corriente gaseosa de la misma una velocidad de más de 10 cm por segundo, encontrándose el catalizador en estado de suspensión al modo de un líquido.

310 5.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 4, caracterizado porque el agua de reacción se elimina del gas circulante o del gas saliente de las distintas etapas de la síntesis, gracias a su enfriamiento directo o indirecto a temperaturas inferiores a unos 100°.

315 6.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 5, caracterizado porque el agua de la reacción se elimina del gas circulante o del gas saliente de las distintas etapas por vía química, por ejemplo, mediante adsorción por cloruro cálcico o mediante adsorción en sustancias superficialmente activas, por ejemplo en gel de sílice o en carbón activo, con lo que al mismo tiempo se obtienen una parte de los productos sintéticos.

== 12 ==



198744

DEL ANILINDADO CANTONERO", como queda descrito en la presente memoria y caracterizado en la anterior nota.

Madrid, 11 de Julio de 1.951.

ANTONIO FERNANDEZ PASQUA.

R. P.