



204708

204708

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de:
RHEINPREUSSEN AKTIENGESELLSCHAFT FÜR
BERGBAU UND CHEMIE, domiciliada en Hom-
berg/Niederrhein (Alemania), por "PROCE-
DIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE HIDROCAR-
BUROS Y COMBINACIONES OXIGENADAS".

=====

El presente invento se refiere a un procedimiento que permite obtener de modo sencillo partiendo de óxido de carbono y vapor de agua, directamente hidrocarburos y combinaciones oxigenadas. Este procedimiento puede aplicarse en todos los
5 procesos en los que se realiza la hidrogenación del óxido de carbono según el actual estado de la técnica con auxilio de hidrógeno. Se extiende además a los procesos conocidos, en los que durante la hidrogenación del óxido de carbono con hidrógeno se agregan sustancias reaccionables, por ejemplo olefinas,
10 alcoholes, aldehido, cetonas, aminas, etc.

La hidrogenación del óxido de carbono con hidrógeno pertenece desde largo tiempo a los hechos conocidos en la técnica. De igual modo en los últimos tiempos se ha dado a conocer el hecho de agregar a la mezcla de óxido de carbono e hidróge-
15 no sustancias reaccionables, como olefinas, alcoholes, aldehi-



dos, cetonas, ácidos etc., los cuales durante la síntesis se modifican en productos de más elevado peso molecular. También es sabido que los hidrocarburos pueden aumentarse o reducirse en su número de carbonos cuando se llevan a la hidrogenación del óxido de carbono con hidrógeno. Igualmente es conocida la síntesis del metano, la síntesis de isohidrocarburos, la síntesis de productos oxigenados, como la del sintol, la del sinol, la del aceite butílico, la del metanol, la síntesis de ácidos y aldehidos. Todas estas síntesis consisten en la hidrogenación del óxido de carbono con hidrógeno, variando dentro de amplios límites la relación entre el óxido de carbono y el hidrógeno en el gas de partida según las condiciones de servicio, la clase del catalizador y los productos perseguidos.

En todos estos procedimientos es necesario realizar con auxilio de catalizadores activos, juntamente con una activación del óxido de carbono, al mismo tiempo también una activación suficientemente enérgica del hidrógeno, siendo importante el concordar entre sí la activación de estas dos sustancias de partida de modo que no se origine exclusivamente metano, como ocurre por ejemplo al activar demasiado intensamente el hidrógeno, ni tenga lugar una separación demasiado grande de carbono, como ocurre cuando la activación del óxido de carbono es demasiado intensa.

Ahora bien según el invento se ha comprobado de modo completamente inesperado y verdaderamente sorprendente que el hidrógeno necesario para la hidrogenación del óxido de carbono por los métodos conocidos, puede reemplazarse por vapor de agua. Esto es extraordinariamente sorprendente ya que de ningún modo podía preverse que el vapor de agua con los catalizadores empleados en los procesos anteriormente conocidos había de resultar un reductor respecto al óxido de carbono. Es sabi-



do y se comprueba en la literatura que el vapor de agua ejerce sobre los catalizadores para la hidrogenación del CO un influjo extraordinariamente perjudicial, por el hecho de que los catalizadores alteran su estructura, por ejemplo se oxidan. El invento supone un considerable enriquecimiento de la técnica, pues ya no es necesario producir de modo complicado mezclas de hidrógeno y óxido de carbono u obtener el hidrógeno por transformación del óxido de carbono con vapor de agua, sino que ahora ya es suficiente hacer reaccionar con vapor de agua el óxido de carbono o gases que lo contengan. La ventaja económica lograda gracias a este enriquecimiento de la técnica, es bien manifiesta, pues es sabido que el óxido de carbono o los gases que lo contienen, por ejemplo el gas de gasógeno y el del alto horno, se pueden obtener de modo esencialmente más sencillo y económico que las mezclas de óxido de carbono e hidrógeno. Se ha descubierto además que con auxilio del nuevo procedimiento la reducción del óxido de carbono se efectúa en muchos casos más fácilmente que empleando hidrógeno, lo que facilita considerablemente la elaboración de gases pobres en óxido de carbono.

El procedimiento en principio puede aplicarse a todas las síntesis de hidrocarburos o combinaciones oxigenadas, en las que hasta el presente se partía de óxido de carbono e hidrógeno o de gases que contienen estas dos sustancias. Para lograr el efecto según el invento se requiere al emplear catalizadores en estado metálico (metal, carburo, nitruro etc.) que no sobrepase la presión parcial del vapor de agua de la mezcla de éste con óxido de carbono, $1/2$ de la presión total del gas. Naturalmente que el método según el invento puede también aplicarse de modo que solamente una parte del hidrógeno se sustituya por vapor de agua para la hidrogenación del



204708

óxido de carbono.

La sustitución del hidrógeno por vapor de agua según el
80 invento se extiende también a todos los procedimientos, en los
que se hacen reaccionar mezclas de hidrógeno y óxido de carbono
en unión con otros componentes, por ejemplo la oxosíntesis,
como también a las reacciones sintéticas conocidas entre mez-
85 clas de hidrógeno y óxido de carbono y combinaciones exigena-
das o hidrogenadas para la obtención de ácidos, oxiácidos, és-
teres, éteres etc. También en aquellos métodos, en que durante
la hidrogenación del óxido de carbono con hidrógeno por incor-
poración de hidrocarburos se convierten estos en hidrocarburos
de más elevado peso molecular o se disocian en combinaciones
90 de más bajo peso molecular y en todos estos casos puede según
el invento sustituirse el hidrógeno por vapor de agua.

Ejemplo 1:

El catalizador empleado es un catalizador de tierra de
inrusorios y Fe-Cu alcalinizado con carbonato potásico, que por
95 100 partes en peso de hierro contiene 10 partes de magnesio,
10 partes de cobre, 60 partes de tierra de inrusorios y 2 par-
tes de K_2CO_3 . Para su preparación se precipita con la cantidad
estequiométrica de carbonato sódico en disolución acuosa y a
la temperatura de ebullición, una disolución acuosa común con-
100 teniendo 5 % en peso de hierro, de $Fe(NO_3)_3$, $Mg(NO_3)_2$ y Cu
 $NO_3)_2$ después de agregar 60 partes de tierra de inrusorios.
La mezcla de precipitación se mantiene a ebullición breve
tiempo, se filtra y el precipitado se lava con 70 a 90 veces
su cantidad de agua herviendo, referida a la cantidad de hie-
105 rro. Inmediatamente el residuo se empasta con un poco de agua,
se mezcla bien con una disolución acuosa de carbonato potási-
co (2 partes en peso de K_2CO_3 por 100 partes en peso de Fe) y
se seca a 110°.



110 Antes de la puesta en marcha el catalizador se convierte
en estado activo. Para esto, a una temperatura de 270° se ha-
ce pasar sobre el catalizador durante 24 horas una mezcla de
CO y H₂, que por un volumen de CO contiene 2 volúmenes de H₂,
con una velocidad volumétrica de 100 esto es 100 metros cúbicos
normales de mezcla CO-H₂ por hora y por m³ de espacio de
115 catalizador.

Sobre el catalizador así previamente tratado, a la presión ordinaria y a una temperatura de 235°, se hace pasar una
mezcla de óxido de carbono y vapor de agua que por 1 volumen
de CO contenga 1 volumen de vapor de agua, con una velocidad
120 volumétrica de 20, esto es 20 m³ de mezcla de vapor de agua y
CO por hora y por m³ de volumen de catalizador. Así se originan
por metro cúbico normal de óxido de carbono 145 g de hidrocarburos,
lo que corresponde al 94 % de la cantidad teórica. La porción de metano
es de 8 %. El óxido de carbono empleado
125 para la reacción contiene 98,5 % de CO y 1,5 % de N₂. El gas
restante contiene por término medio la siguiente composición:
77,7 % de CO₂, 1,4 % de hidrocarburos no saturados, 3% de CO,
14,8 % de H₂, 2,5 % de hidrocarburos saturados y 0,6 % de N₂.

Por volumen o espacio del catalizador debe entenderse
130 la parte ocupada por el catalizador en la cámara de reacción.

Ejemplo 2:

El catalizador de Fe-Cu está exento de sustancias-soportes y por 100 partes en peso de hierro contiene 0,1 parte de
cobre y 0,25 partes de carbonato potásico. Para su preparación
135 se precipita una disolución acuosa común conteniendo 5 % en
peso de Fe, de Fe(NO₃)₃ y Cu(NO₃)₂ a la temperatura de ebullición
con la cantidad estequiométrica de carbonato sódico en
disolución acuosa. La mezcla de precipitación se hierve brevemente
(algunos minutos) se filtra y el precipitado se lava



204708

140 con 70 a 90 veces su cantidad de agua hirviendo (referida a la cantidad de hierro). Inmediatamente el residuo se empasta con un poco de agua, se mezcla bien con una disolución acuosa de carbonato potásico (0,25 partes en peso de K_2CO_3 por 100 partes en peso de Fe) y se seca a 110° .

145 Para transformar el catalizador en estado activo, a una temperatura de 270° y durante 24 horas se hace pasar sobre el mismo CO con una velocidad volumétrica de 100, e inmediatamente hidrógeno durante también 24 horas a igual temperatura y velocidad volumétrica.

150 Sobre el catalizador así previamente tratado se hace pasar a una presión de 10 at sobre la exterior y a una temperatura de 250° , una mezcla de vapor de agua y óxido de carbono, que por 3 volúmenes de CO contenga 1 volumen de vapor de agua. La transformación del óxido de carbono entre 100 y 150 horas es de 97,6 %, obteniéndose un rendimiento de 201 g de hidrocarburo y combinaciones oxigenadas con cantidades pequeñísimas de metano por metro cúbico normal de óxido de carbono.

Ejemplo 3:

160 Sobre un catalizador alcalinizado de Fe-Cu de igual composición, preparación y activación que en el ejemplo 2, se hace pasar a una presión de 10 at sobre la exterior y a una temperatura de 250° , una mezcla de vapor de agua y óxido de carbono, que por 3 volúmenes de CO, contenga 1,25 vol. de vapor de agua. Con un rendimiento de 162 g de hidrocarburos y combinaciones oxigenadas y pequeñísimas cantidades del metano por metro cúbico normal de CO, se logra una transformación del 98,5 % del CO.

Ejemplo 4:

170 Un contacto de Fe sin soporte, de la composición Fe : Cu : K_2CO_3 = 100 : 0,5 : 0,25 se redujo durante 5 horas con



hidrógeno electrolítico a 520° y a una velocidad volumétrica de 1000. Después de este tratamiento previo el contacto tenía un contenido metálico de 95 %.

Sobre el contacto reducido de este modo se hizo pasar a 10 at sobre la exterior y a 270° una mezcla de CO/H₂O-y vapor de agua en la relación de 3 : 1,25. Con una transformación del CO del 92 % se obtuvieron 165 g de hidrocarburos por cada metro cúbico normal de óxido de carbono empleado.

Ejemplo 5:

180 Un contacto de cobalto de la composición Co: ThO₂: MgO: tierra de infusorios = 100 : 5 : 10 : 100 se redujo durante 2 horas a 450° y una velocidad volumétrica de 1000 con hidrógeno electrolítico. Sobre el contacto así previamente tratado se hizo pasar a 10 at sobre la exterior y 190° una mezcla de CO/
185 H₂O-vapor de agua en la proporción de 3 : 1,28. Con una transformación del CO del 100 % se obtuvieron 191 g de hidrocarburos por cada metro cúbico normal de óxido de carbono empleado.

Ejemplo 6:

190 Un contacto de níquel de la composición Ni : Mn : Al₂O₃: tierra de infusorios = 100: 20: 10: 100 se redujo durante 5 horas a 350° y una velocidad volumétrica de 1000. Sobre el contacto así previamente tratado se hizo pasar a 10 at sobre la exterior y 200° una mezcla de CO/H₂O-vapor de agua en la proporción de 3 : 1,28. Con una transformación de 95 % del CO se
195 obtuvieron 172 g de hidrocarburos por cada metro cúbico normal de óxido de carbono empleado.

Ejemplo 7:

Sobre un catalizador alcalinizado de Fe-Cu se hizo pasar primeramente durante 3 horas a 400° hidrógeno electrolítico
200 con una velocidad volumétrica de 1000. Inmediatamente el catalizador se trató con amoníaco durante 3 horas a 300° y con una



velocidad volumétrica de 1000. De este modo se obtiene un contacto que en el 50 % se compone de nitruro de la fórmula estadística $Fe_{1.8}$. Este contacto a 10 at sobre la exterior se trata con una mezcla de CO/H_2O -vapor de agua en la proporción de 3 : 1,25 y entonces durante un tiempo superior a 300 horas presenta a 250° una cantidad constante de transformación del CO de 95 % y después de este tiempo, un contenido de C de 6,5%.

Ejemplo 8:

210 sobre un catalizador de cobalto-torio, que por 100 partes de cobalto contiene 15 partes de torio y 200 partes de tierra de inusorios, se hace pasar a una temperatura de 180° y una presión de 100 at sobre la exterior, una mezcla de reacción compuesta de etileno, óxido de carbono y vapor de agua en la
215 relación de 2 : 2: 1. Con una velocidad volumétrica del gas de 100 litros de la mezcla de gas de partida por hora y por 1 litro de contacto, se obtuvieron por cada metro cúbico normal empleado de etileno + óxido de carbono, 450 g de productos líquidos de la reacción, los cuales se componían como sigue:

- 220 40 % de aldehído propiónico
- 20 % de dietilcetona
- 40 % de aldehídos y cetonas de más alto punto de ebullición.

Ejemplo 9:

225 Por descomposición y reducción de los nitratos de cobalto, torio y cobre sobre trozos de pomez con una sección transversal media de 1-5 mm, se prepara un catalizador de cobalto que por 100 partes de cobalto contiene 3 partes de cobre y 18 partes de ThO_2 . Si sobre este catalizador a una temperatura
230 de 200° y una presión de 100 at se hace pasar una mezcla de etileno, óxido de carbono y vapor de agua en la relación de 1 : 3 : 2, entonces con una velocidad volumétrica del gas de



204708

100 litros por hora y por 1 litro de contacto por cada metro
cúbico normal de etileno + óxido de carbono empleados, se ob-
235 tienen de la reacción 450 g de productos líquidos, de los que
el 75 % se compone de alcohol n-propílico.

Ejemplo 10:

Un catalizador de torio se precipita con carbonato sódi-
co de la disolución del nitrato, se lava el precipitado hasta
240 eliminación del álcali y se seca a 110°. Por nuevo tratamiento
en corriente de aire a 500° se obtiene un contacto duro, gra-
nular con un peso a granel de 2,0.

Si sobre este catalizador así previamente tratado, a una
temperatura de 450° y una presión de 500 at se hace pasar una
245 mezcla de óxido de carbono-vapor de agua en la relación de
2 : 1, entonces con una velocidad volumétrica del gas de 150
litros de la mezcla gaseosa de partida por hora por cada litro
de contacto, se obtienen por metro cúbico normal de óxido de
carbono empleado, 112 g de hidrocarburos líquidos y gaseiformes.
250 De ellos el 20 % se compone de iso-C₄-hidrocarburos.

Ejemplo 11:

Un catalizador de Ru se prepara del siguiente modo:

El rutenio metálico por fusión con álcali caústico y ni-
trato potásico se convierten en rutenato potásico. Después de
255 disolver en agua se precipita a la temperatura de ebullición
el bióxido de rutenio por adición de metanol, se separa por
aspiración, se lava radicalmente con agua débilmente acidulada
con ácido nítrico e inmediatamente con agua caliente y se se-
ca a 105°. Este catalizador a una temperatura de 200° y una
260 presión de 95 at se trata a una velocidad volumétrica de 100
con una mezcla de óxido de carbono y de vapor de agua en la
relación de 3 : 1 de modo que de 1 metro cúbico normal de óxi-
do de carbono empleado se originan aproximadamente 150 g de
hidrocarburos. 100 g de estos hidrocarburos, o sea el 70 %,



265 se componen de parafina blanca con un punto de fusión de 118°.

Ejemplo 12:

Para la obtención de alcoholes más elevados partiendo de CO y vapor de agua, se emplea un contacto fundido de Fe, que se prepara del siguiente modo: se funden óxidos de hierro en forma de piritas tostadas juntamente con 2,5 % de álcali, se enfria bruscamente la masa fundida y se tritura a un tamaño de granos de 1-3 mm. Inmediatamente el contacto así obtenido se reduce durante 48 horas con hidrógeno electrolítico a 500° y con una velocidad volumétrica del gas de 2000 vol de hidrógeno por hora y por vol. de contacto.

Sobre este contacto reducido se hace pasar a una presión de 25 at y a una temperatura de 200° una mezcla de óxido de carbono y vapor de agua en la relación de 3 : 1,5 y con una velocidad gaseosa de 150 l/h, referida a 1 litro de contacto y así por cada metro cúbico normal de óxido de carbono se obtienen unos 170 g de productos totales, que se componen como sigue:

- 5,0 g de alcoholes inferiores Kp. < 100°
- 97,0 g de alcoholes superiores Kp. 100-400°
- 15,0 g de hidrocarburos gasol
- 49,5 g de hidrocarburos de más alto punto de ebullición.
- 3,5 g de productos conteniendo O₂ (ésteres y aldehidos).

Ejemplo 13:

Un catalizador de Co conocido en la oxosíntesis y compuesto de cobalto, ThO₂, cobre y tierra de infusorios en la relación de 100 : 18 : 3 : 100, se reduce primeramente a 400° y con una velocidad volumétrica de 500 durante 4 horas con hidrógeno electrolítico. Luego se agrega a una mezcla de óxido de carbono y vapor de agua, que por 3 mol de óxido de carbono contiene 1 mol de vapor de agua, 1 mol de vapor de metanol y esta mezcla de vapor y gas se hace pasar sobre el catalizador

= 12 =

26
204708



ria descriptiva que consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26 de Julio de 1.952.

ANTONIO FERNANDEZ PASQUA
R.A.

Antonio Fernandez Pasqua