



3 1 J

204777

204777

MEMORIA DESCRIPTIVA
de un Certificado de 3ª Adición por mejoras introducidas en el objeto de la patente principal Nº 192.840, concedida el día 11 de Abril de 1.951 por: "PROCEDIMIENTO DE HIDROGENACION CATALITICA DEL OXIDO DE CARBONO", a favor de: STEINKOHLENBERGWERK RHEINPREUSSEN, domiciliada en Homberg/Niederrhein (Alemania).

=====

El presente invento se refiere a un procedimiento para verificar la síntesis de hidrocarburos y combinaciones oxigenadas o mezclas de estas dos clases de sustancias partiendo de vapor de agua y óxido de carbono, ajustándose la relación
5 vapor de agua-óxido de carbono en el gas de entrada dentro de límites determinados.

Según el procedimiento de la patente principal Nº 192.840 una mezcla gaseosa formada por vapor de agua y óxido de carbono, se pone en contacto con un catalizador, por ejemplo un metal del octavo grupo del sistema periódico, a una
10 temperatura de 150-400º y bajo una presión de 0-200 at sobre la exterior, para obtener hidrocarburos y combinaciones oxigenadas.



204777

Ahora bien, segun el invento se ha comprobado de modo
15 totalmente inesperado y sorprendente que para obtener rendimi-
entos máximos en hidrocarburos y alcoholes la relación del va-
por de agua al óxido de carbono en la mezcla de partida debe
ajustarse dentro de límites estrechos completamente determina-
dos. Esto es sorprendente a causa de que en los métodos hasta
20 ahora conocidos de la hidrogenación del CO con hidrógeno es
dado el caso necesario escoger la relación del hidrógeno/óxido
de carbono del gas de partida entre amplios límites. Así como
es sabido, se emplean incluso mezclas gaseosas que por 1 vol
de CO contienen 2 vol de hidrógeno, y tambien mezclas gaseosas
25 con 2 vol de CO por 1 vol de hidrógeno, esto es se invierten
totalmente las relaciones. En esto se encuentra un grave incon-
veniente, pues, como es sabido, con estos métodos solo pueden
obtenerse rendimientos máximos cuando la relación de los gases
de partida se ajusta del modo que se trabaja el catalizador,
30 pero esto por motivos conocidos no puede siempre realizarse .

En el procedimiento segun el invento para la síntesis de
hidrocarburos y combinaciones oxigenadas partiendo de vapor de
agua y óxido de carbono, este inconveniente se suprime total-
mente. Para lograr rendimientos máximos en hidrocarburos y com-
35 binaciones oxigenadas se ha comprobado como conveniente, al
aplicar los catalizadores de alta actividad descritos en la
Patente principal N° 192.840, ajustar la relación del vapor de
agua al óxido de carbono entre 1 volumen de vapor de agua por
3 vol de óxido de carbono, y 1 vol de vapor de agua por 2 vol
40 de óxido de carbono, esto es que la relación H_2O/CO -preferida
se encuentre entre $1/3$ hasta $1/2$. Dentro de estos límites pue-
den lograrse rendimientos máximos en hidrocarburos y en alcoho-
les o tambien mezclas de ambos en toda relación requerida .

Si se quiere obtener exclusivamente hidrocarburos, enton-
45 ces es conveniente escoger el límite inferior, esto es una re-



204777 1 JUN 5

lación de vapor de agua/óxido de carbono de 1:3. Si se quieren producir alcoholes, entonces es necesario emplear una mezcla gaseosa cuya relación vapor de agua/óxido de carbono sea superior a 1:3. Para esto viene también indicado el empleo de presiones superiores a 20 at sobre la exterior.

Si se emplean mezclas gaseosas de vapor de agua/óxido de carbono, cuya relación sea superior a 1/2, o sea caiga por fuera del límite según el invento, entonces con una elevada transformación del CO y una elaboración completa CO/H₂O.- el rendimiento desciende muy considerablemente .

En el siguiente ejemplo de ejecución se ilustra este caso para la formación de hidrocarburos .

EJEMPLO:

El catalizador empleado es uno de Fe-Cu-tierra de infusorios alcalinizado con carbonato potásico y que por 100 partes en peso de hierro contiene 10 partes de magnesio, 10 partes de cobre, 60 partes de tierra de infusorios y 2 partes de K₂CO₃. Para su preparación se precipita en disolución acuosa una disolución acuosa común de Fe(NO₃)₃, Mg(NO₃)₂ y Cu(NO₃)₂, conteniendo 5% en peso de hierro, después de agregar 60 partes de tierra de infusorios, a la temperatura de ebullición con la cantidad estequiométrica de carbonato sódico. La mezcla precipitada se hierve brevemente, se filtra y el precipitado se lava con 70-90 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 (2 partes en peso de K₂CO₃ por 100 partes en peso de Fe) y se seca a 110°C.

Antes de la puesta en marcha se debe el catalizador convertir en estado activo. Para este objeto a una temperatura de 270° se hace pasar sobre el catalizador durante 24 horas a pre-



204777

31

80 sion normal una mezcla de CO-H₂, que por 1 vol de CO contenga
 2 vol de H₂, con la velocidad volumétrica de 100, esto es
 100 metros cúbicos normales de la mezcla CO-H₂ por hora y
 metro cúbico de cámara catalizadora .

85 A una presión de 10 at sobre la normal se hace pasar
 primero sobre el catalizador así previamente tratado una mez-
 cla de vapor de agua y óxido de carbono en la relación de 1:3
 y luego esta mezcla en la relación de 1:1,5. La temperatura
 es de 230°, y la velocidad volumétrica de 100, esto es 100 m³
 de la mezcla H₂O/CO por hora y por metro cúbico de contacto .

En el siguiente cuadro se comparan los resultados del
 ensayo.

90 Dependencia existente en la síntesis de hidrocarburos
 con vapor de agua y óxido de carbono, en el rendimiento de los
 mismos en relación con la mezcla de partida .

	H ₂ O : CO en gas de entrada.	% de transfor- mación del CO.	Consumo de H ₂ O/CO-	Rendimiento en hidrocarb. por m ³ normal CO en g
95	1 : 3	94,5	1 : 3	185,3
	1 : 1,15	93,5	1 : 1,15	95,1

100 Como puede verse, con igual cantidad transformada próximamente
 de CO y elaboración completa de H₂O/CO, el rendimiento en hi-
 drocarburos desciende desde 185 g a 95 g cuando la relación
 H₂O/CO de la mezcla inicial se eleva desde 1:3 a 1:1,15 .

Se ha descubierto además que el mantener los límites
 según el invento para la relación H₂O/CO del gas de partida
 no solo es necesario para lograr rendimientos máximos, sino



204777

que además únicamente en esta zona es posible el trabajo
perfecto del catalizador. Si se emplea una relación H_2O/CO
menor de $1/3$, o sea que caiga por fuera de los límites, o lo
que es igual que exista CO en exceso, entonces después de al-
gún largo servicio se separa carbono y tiene lugar el bloqueo
y parálisis del catalizador a ello debidos. Si la relación
 H_2O/CO se escoge mayor del $1/2$, por consiguiente hacia el otro
lado más allá del límite según el invento, o lo que es igual
si existe vapor de agua en exceso, entonces el catalizador
se destruye por el vapor de agua mediante oxidación. Por con-
siguiente es necesario ajustar la relación H_2O/CO en el gas
de entrada de modo que no se aminore el grado de reducción
del catalizador o su contenido en metal y combinaciones de
carácter metálico, del grado que es de importancia decisiva
para su actividad, y que no se sobrepase un contenido deter-
minado de carbono. Esto se logra ajustando la mezcla gaseosa
dentro de los límites del invento .

El descubrimiento de estos motivos enlazados primitiva-
mente entre sí para mantener las indicadas relaciones entre
el vapor de agua y el óxido de carbono es completamente ines-
perado y no podía preverse en forma alguna .

El influjo de la porción de agua en la mezcla óxido de
carbono-vapor de agua sobre su acción oxidante se ha estudiado
utilizando un catalizador Fe-Cu-álcali reducido y sin soporte.
El catalizador Fe-Cu- empleado carece de sustancias soporte
y por 100 partes en peso de hierro, contiene 0,1 parte en
peso de cobre y 0,25 partes en peso de carbonato potásico.
Para su preparación se precipitó una disolución acuosa de
 $Fe(NO_3)_3$ y $Cu(NO_3)_2$ conteniendo 5 % en peso de Fe, a la
temperatura de ebullición con la cantidad estequiométrica



204777

de carbonato sódico en disolución acuosa. La mezcla precipitada se hierve brevemente (algunos minutos) se filtra y el precipitado se lava con 70 a 90 veces su cantidad de agua hirviendo (referida a la cantidad del hierro). Inmediatamente se empasta el residuo 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° .

Para convertir el catalizador en estado activo, a presión normal y una temperatura de 270° se hace pasar sobre él durante 24 horas CO con la velocidad volumétrica de 100 e inmediatamente hidrógeno a igual temperatura y presión normal e igual velocidad volumétrica durante también 24 horas. El grado de reducción del catalizador, esto es, su contenido en hierro metálico referido al hierro total se determinó cada vez en dependencia de la relación vapor de agua/óxido de carbono de la mezcla de partida después de un tiempo de servicio de 70 horas a 235° y una velocidad volumétrica de 100. El grado de reducción del catalizador se consideró como una medida de su actividad. Todo descenso del grado de reducción denuncia una oxidación que corre paralela con la reducción de la actividad, pues la activación del óxido de carbono solo tiene lugar en este caso con combinaciones de carácter metálico. Estos ensayos demostraron que con una relación vapor de agua/óxido de carbono de 3:3, el grado de reducción del catalizador descendió desde 73 al principio a 8 %. Todavía con una relación de $H_2O/CO = 1,75:3$ puede comprobarse una oxidación marcada; el grado de reducción descendió a 64 %. Unicamente desde una porción de agua de 1,5 por 3 vol de óxido de carbono, no se presenta en la práctica ninguna disminución del grado de reducción o ninguna oxidación .



===== N O T A ===== **204777**

165 1.) Procedimiento para la hidrogenación catalítica
del óxido de carbono o para la obtención de hidrocarburos
y combinaciones oxigenadas o mezclas de estas dos clases
de sustancias partiendo de vapor de agua y de óxido de car-
170 bono, según la Patente principal Nº 192.840, caracterizado
porque se emplean gases cuya relación vapor de agua/CO se
encuentra dentro de los límites 1:2 y 1:3 .-

2.) Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1,
caracterizado porque para obtener exclusivamente hidrocarburo-
175 ros la mezcla inicial se ajusta a una relación vapor de
agua/CO = 1:3 .-

3.) Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1,
caracterizado porque para producir preferentemente combina-
ciones oxigenadas se emplean presiones superiores a 20 at
sobre la exterior y gases cuya relación vapor de agua/CO es
180 superior a 1:3 .-

4.) Procedimiento de hidrogenación catalítica del
óxido de carbono .-

Tal y como se describe y reivindica en la presente Memo-
ria Descriptiva, que consta de siete hojas escritas a máqui-
na y por una sola cara .-

Madrid, 31 de Julio de 1.952

ANTONIO FERNANDEZ PASCUAL

Antonio Fernandez Pascual