



Bibliothek
Bur. Ind. Eiger.dorn
21 APR 1947

REGNO D'ITALIA

MINISTERO DELLE CORPORAZIONI

**UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI**

BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE N. 389201

Domandato il 24 giugno 1941 — Concesso il 29 ottobre 1941

**N. V. INTERNATIONALE KOOLWATERSTOFFEN SYNTHESE
MAATSCHAPPIJ (INTERNATIONAL HYDROCARBON
SYNTHESIS COMPANY)**

L'Aia

**PROCEDIMENTO PER AUMENTARE LA RESA IN IDROCARBURI
CHE BOLLONO NEL CAMPO DI EBOLLIZIONE DI OLIO
PER DIESEL, NELLA SINTESI DA MONOSSIDO DI CARBONIO
E IDROGENO**

(Priorità della domanda n. 107891 depositata in Germania il 5 luglio 1940)

(Classe XVII)

La presente invenzione riguarda perfezionamenti alla produzione di idrocarburi liquidi mediante sintesi da monoossido di carbonio e idrogeno, mediante i quali la resa di idrocarburi che bollono nel campo dell'olio per Diesel (200-320°C.) viene notevolmente aumentata. Più particolarmente l'invenzione è diretta ad un processo in cui gli idrocarburi liquidi prodotti contengono quantità predominanti di frazioni che bollono nel campo dell'olio per Diesel.

E' già stato proposto di produrre idrocarburi liquidi mediante sintesi da monoossido di carbonio e idrogeno in presenza di un ca-

talizzatore al cobalto in un mezzo liquido. In questa operazione si ottiene un prodotto contenente grandi quantità di idrocarburi che bollono nel campo della benzina, una proporzione minore di idrocarburi che bollono nel campo dell'olio per Diesel e quantità notevoli di idrocarburi del tipo di cera paraffinica e di olio da gas (C₃ e C₄).

E' stato trovato secondo la presente invenzione che la resa in idrocarburi che bollono entro il campo degli olii per Diesel viene considerevolmente aumentata, e che in realtà vengono usualmente ottenuti prodotti che bollono predominantemente entro que-

sto campo, se una parte del mezzo liquido in cui viene effettuata la sintesi viene sottratta dallo spazio di reazione continuamente od intermittenemente ad intervalli sufficientemente brevi e lavata con una quantità di un reagente alcalino almeno sufficiente per la rimozione di acidi grassi formati come sottoprodotti e se il prodotto lavato viene rimesso in ciclo nello spazio di reazione.

Il procedimento in conformità con la presente invenzione viene preferibilmente realizzato con catalizzatori al cobalto sospesi nel mezzo liquido, una parte del mezzo di sospensione viene liberata dal catalizzatore venendo continuamente prelevata dal recipiente di reazione, lavata con soluzione diluita di idrato di sodio o di idrato di potassio, poi lavata a fondo con acqua e rimessa in ciclo. Usualmente una parte considerevole dei prodotti di reazione esce con i gas di reazione e può venire recuperata da questi. Prodotti di reazione che rimangono nella fase liquida possono venire prelevati dal recipiente di reazione od in qualsiasi punto nel ciclo. Preferibilmente essi vengono derivati dal prodotto lavato da rimettere in ciclo.

In questo modo si ottiene una alta resa in idrocarburi liquidi contenenti per esempio 80% di una frazione che bolle tra 200 e 320°C. Paraffine di alto punto di ebollizione vengono di solito prodotte appena, se pure mentre la produzione di idrocarburi gassosi e liquidi di basso punto di ebollizione viene ridotta ad un grado considerevole.

Benchè si preferiscano catalizzatori sospesi, il processo in conformità con la presente invenzione può anche venire realizzato con catalizzatori stazionari.

L'operazione con un mezzo liquido come viene realizzata nel presente processo ha il vantaggio che la costruzione dell'apparecchio può venire semplificata per quanto riguarda le superfici di raffreddamento. Si possono usare per esempio serpentine di raffreddamento. Il calore di reazione può anche venire tolto introducendo nel recipiente di reazione liquidi che evaporano completamente od in parte sotto le condizioni di reazione, per esempio frazioni rimesse in ciclo dei prodotti di reazione più leggeri.

Il catalizzatore al cobalto adoperato in conformità con la presente invenzione è munito di quantità adatte di promotori, in particolare ossido di torio, od ossido di magnesio od entrambi, e supportato su un supporto come terra di diatomee. Si possono usare altri supporti od agenti promotori, come per esempio allumina.

Il catalizzatore adoperato in conformità con la presente invenzione contiene usualmente tra 10 e 45% di cobalto, tra 1 e 5% di promotore e tra 50 e 80% di supporto. Per esempio il catalizzatore può contenere tra 20 e 45% di cobalto, tra 1 e 5% di ossido di torio, tra 1 e 5% di ossido di magnesio e tra 50 e 80% di terra di diatomee. Un catalizzatore tipico ha la composizione: 30% di Co, 1,5% di ossido di torio, 1,5% di ossido di magnesio e 60% di terra di diatomee. Catalizzatori preferiti sono quelli prodotti in modo noto mediante precipitazione da soluzioni saline e riduzione del precipitato.

Quando si lavora in conformità con la presente invenzione in recipienti di reazione di ferro, la corrosione dell'apparecchio viene impedita e la durata dei catalizzatori viene considerevolmente aumentata.

Come mezzo liquido in cui la reazione viene svolta od il catalizzatore è sospeso si usano più particolarmente olii idrocarburi che sono liquidi sotto le condizioni di reazione, e preferibilmente prodotti ottenuti nella reazione stessa. Si possono anche usare olii estranei, quando sia conveniente, e particolarmente per avviare la reazione.

Mentre la reazione può venire effettuata sotto pressione atmosferica, si preferisce lavorare sotto pressioni aumentate, per esempio di 2-50 atmosfere, e preferibilmente sotto pressioni di 7-15 atmosfere.

La proporzione tra idrogeno e monoossido di carbonio nel gas di sintesi viene regolata secondo le circostanze, ed è usualmente tra 2,5:1 e 1:1, e come regola generale in prossimità di 2:1. Quando si desiderano frazioni olefiniche di olii per Diesel, la proporzione di monoossido di carbonio verrà tenuta più alta che per la produzione di prodotti più saturi. Gas inerti, come per esempio biossido di carbonio, azoto e metano, possono essere presenti nel gas di sintesi in qualità adatte.

Di regola si fa passare attraverso lo spazio di reazione una quantità di monoossido di carbonio e idrogeno tra 0,5 e 8 metri cubi per ora e per chilogramma di cobalto misurati sotto condizioni normali di temperatura e pressione, e preferibilmente tra 1 e 4 metri cubi.

La temperatura di reazione viene usualmente regolata entro il campo da 180 a 220°C., preferibilmente tra 185 e 200°C.

I gas di reazione possono venire rimessi in ciclo al recipiente di reazione. Se si desidera, il procedimento può venire svolto in parecchi stadi.

Le frazioni di olio per Diesel prodotte conformemente alla presente invenzione sono eccellenti combustibili in motori Diesel, sia da sole sia mischiate con prodotti di qualità inferiore, per esempio olii da piroschissione. Esse possono anche venire usate come materiali di partenza da convertire mediante reazioni chimiche in tali prodotti. Prodotti ricchi in olefine, come possono venire ottenuti in conformità con la presente invenzione, sono particolarmente utili per questo ultimo scopo.

Invece di catalizzatori al cobalto, od insieme a questi catalizzatori, si possono usare sotto condizioni adatte altri catalizzatori per sintesi, più specialmente altri catalizzatori del gruppo del ferro, per esempio catalizzatori al ferro.

Il seguente esempio illustrerà ulteriormente come l'invenzione viene realizzata in pratica, ma si deve comprendere che l'invenzione non è limitata al detto esempio.

Esempio

1,5 m³, misurati sotto condizioni normali di temperatura e pressione, di un gas di sintesi contenente oltre a gas inerti 58% in volume di idrogeno e 29% in volume di monoossido di carbonio, vengono introdotti per ogni ora sotto una pressione di 11 atmosfere in un recipiente di reazione di ferro avente una capacità utili di 40 litri. Questo recipiente di reazione contiene una sospensione di 2 chilogrammi di un catalizzatore al cobalto ridotto, in 25 litri di frazione di olio per Diesel prodotto in un'operazione precedente del processo. Nel suo stato non ridotto il detto catalizzatore contiene 23% in peso di cobalto, 1,7% in peso di ossido di magnesio, 1,1% in peso di ossido di torio e 46% in peso di terra di diatomee. La temperatura di reazione viene mantenuta a circa 190°C. Attraverso un filtro, che trattiene il catalizzatore sospeso, vengono prelevati dal recipiente di reazione circa 1,25 litri di olio per ogni ora, e quest'olio viene lavato a fondo con una soluzione di idrato di sodio della concentrazione del 5%, adoperata in una quantità di circa 10% in volume del liquido prelevato dal recipiente di reazione. L'olio viene poi lavato a fondo con acqua. Dall'olio vengono prelevati prodotti di reazione ed il rimanente viene rimesso in ciclo nel recipiente di reazione.

Per ogni m³, misurato sotto condizioni normali di temperatura e pressione, di gas di sintesi ideale (CO+H₂), vengono ricavati dal sistema di reazione circa 170 grammi di prodotti di reazione liquidi per ogni ora,

comprendenti olio di gas (frazioni C3-C4). I prodotti di reazione hanno la seguente composizione:

20 - 200°C.	:	20 parti in peso
200 - 320°C.	:	80 parti in peso
sopra 320°C.	:	0 parti in peso
olio di gas (C3-C4)	:	5 parti in peso

La determinazione data sopra è stata fatta dopo 6 settimane di lavoro.

Operazione comparativa senza lavaggio alcalino.

Se la lavorazione descritta sopra viene effettuata con omissione di lavaggio alcalino ma sotto condizioni per il resto identiche si ottengono dopo 6 settimane di lavoro i seguenti risultati:

Per ogni m³ misurato sotto condizioni normali di temperatura e pressione, di gas di sintesi ideale, vengono prodotti 170 grammi di prodotti di reazione comprendenti olio da gas. I prodotti hanno la seguente composizione:

20 - 200°C.	:	50 parti in peso
200 - 320°C.	:	30 parti in peso
sopra 320°C.	:	20 parti in peso

olio da gas (C3-C4) : 10 parti in peso

Si vedrà così che, mentre in questo esempio comparativo si producono circa 46 grammi di una frazione di olio per Diesel per m³ normale di gas di sintesi ideale, quando si lavora in conformità con la presente invenzione con lavaggio alcalino si producono circa 130 grammi di una frazione di olio per Diesel per ogni m³ normale di gas di sintesi ideale.

Una apparecchiatura per realizzare praticamente il procedimento secondo la presente invenzione è illustrato a titolo di esempio nel disegno schematico annesso.

Riferendosi anzitutto alla fig. 1, 1 è un tubo per l'introduzione di gas di sintesi mediante una pompa 2 ed un tubo 3 attraverso ugelli 4 nel recipiente di reazione 5. 6 è una sospensione di catalizzatore di sintesi in un mezzo idrocarbonioso liquido. 7 è un filtro che trattiene indietro il catalizzatore e attraverso il quale viene prelevato mezzo di sospensione contenente prodotti di reazione, che viene inviato ad un mescolatore 10 attraverso un tubo 8 ed una valvola 9. 11 è un recipiente per soluzione alcalina che viene introdotta attraverso una valvola 12 nel mescolatore 10. La miscela di mezzo liquido con soluzione alcalina viene prele-

vata dal mescolatore 10 attraverso un tubo 13 e mandata ad un dispositivo di sedimentazione 14, dal quale viene prelevato in 15 alcali spento. Il mezzo liquido viene prelevato dal recipiente di sedimentazione attraverso il tubo 16 e fatto passare ad un mescolatore 17, in cui esso viene lavato a fondo, con acqua introdotta attraverso il tubo 18. Il prodotto lavato passa dal mescolatore 17 attraverso un tubo 19 ad un recipiente di sedimentazione 20 da dove l'acqua viene prelevata in 21. Prodotti di reazione che rimangono nella fase liquida possono venire prelevati dal recipiente di sedimentazione attraverso un tubo 22 e fatti passare alla distillazione e se è necessario alla raffinazione in 24.

Il mezzo liquido viene rimesso in ciclo dal recipiente di sedimentazione 20 attraverso un tubo 23 al recipiente di reazione 5. Altro mezzo liquido può venire introdotto, se si desidera, attraverso un tubo 30. Gas e prodotti di reazione allo stato di gas e vapori possono venire prelevati dal recipiente di reazione in 25.

Nella fig. 2 è illustrato un impianto per effettuare il procedimento in conformità con la presente invenzione in parecchi stati. Gas di sintesi viene introdotta da 1 mediante la pompa 2 attraverso un tubo 3 nei recipienti di reazione 4a, 4b, 4c e 4d. Tra i recipienti di reazione possono venire sistemati refrigeratori, se si desidera. Con 5a, 5b, 5c e 5d sono indicate sospensioni di catalizzatore in un mezzo di sospensione. Con 29a, 29b, 29c e 29d sono indicati sistemi per lavare con soluzione alcalina il mezzo di sospensione liquido separato dal catalizzatore, e per togliere prodotti liquidi di reazione e rimettere in ciclo mezzo di sospensione lavato. Gas e prodotti di reazione allo stato di gas e di vapori possono venire prelevati in 25.

RIVENDICAZIONI

1° Procedimento per aumentare la resa in idrocarburi che bollono nel campo degli olii per Diesel nella sintesi da monoossido di carbonio e idrogeno, caratterizzato da ciò che i gas di sintesi vengono convertiti in presenza di un catalizzatore della sintesi in un mezzo liquido, che una parte del detto mezzo liquido viene prelevata continuamente od intermittenemente dallo spazio di reazione e viene lavata con un reagente alcalino per togliere acidi grassi formati come sottoprodotti nella sintesi e che il mezzo lavato viene imesso in ciclo nello spazio di reazione.

2° Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato da ciò che si lavora in presenza di un catalizzatore della sintesi del gruppo del ferro.

3° Procedimento secondo le rivendicazioni 1 o 2, caratterizzato da ciò che si lavora in presenza di un catalizzatore al cobalto.

4° Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 3, caratterizzato da ciò che si lavora con un eccesso di un reagente alcalino.

5° Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 4, caratterizzato da ciò che si lavora con una sospensione di catalizzatore di sintesi in un mezzo liquido.

6° Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 5, caratterizzato da ciò che si lava a fondo con acqua il mezzo liquido che è stato lavato con un reagente alcalino.

7° Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 6, caratterizzato da ciò che si usa come reagente alcalino soluzione diluita di idrati di sodio o di idrato di potassio.

8° Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 7, caratterizzato da ciò che prodotti di reazione finali liquidi vengono derivati dal mezzo liquido che è stato lavato con un reagente alcalino.

9° Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 8, caratterizzato da ciò che si lavora con catalizzatore al cobalto munito di un'aggiunta di ossido di torio.

10° Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 9, caratterizzato da ciò che si lavora con catalizzatore al cobalto munito di un'aggiunta di ossido di magnesio.

11° Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 10, caratterizzato da ciò che si lavora con catalizzatore al cobalto munito di un'aggiunta di ossido di alluminio.

12° Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 11, caratterizzato da ciò che si lavora con un catalizzatore al cobalto su un supporto di terra di diatomee.

13° Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 12, caratterizzato da ciò che come mezzo liquido si usa un liquido idrocarbonioso prodotto nel processo stesso.

14° Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 13, caratterizzato da ciò che si mantiene una temperatura che sta nel campo di 180-220°C. ed una pres-

sione di 2-50 atmosfere quando si lavora con un catalizzatore al cobalto.

15° Procedimento secondo la rivendicazione 14, caratterizzato da ciò che si mantiene una temperatura che sta nel campo di 185-200°C. e sotto una pressione di 6-15 atmosfere.

16° Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 15, caratterizzato da ciò che si usa gas di sintesi contenente una proporzione tra idrogeno e monoossido di carbonio che sta tra 2,5:1 e 1:1.

17° Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 16, per produrre idrocarburi liquidi contenenti quantità predominanti di frazioni che bollono nel campo degli olii per Diesel, caratterizzato da ciò che si fa passare una quantità tra 1 a 4 m₃ normali di monoossido di carbonio e idrogeno per ogni ora e per ogni chilogrammo di cobalto attraverso uno spazio di reazione contenente un catalizzatore da cobalto, ossi-

do di torio, ossido di magnesio e terra di diatomee sospeso in un mezzo di sospensione costituito da una frazione di olio per Diesel sotto una pressione di 11 atmosfere e ad una temperatura di 190° C., che si preleva continuamente una parte del detto mezzo di sospensione dallo spazio di reazione mentre si tiene indietro il catalizzatore, che si lava il detto mezzo di sospensione prelevato con un reagente alcalino per togliere acidi grassi formati come sottoprodotti nella sintesi, che lo si lava ulteriormente con acqua, che se ne deriva una parte per ricavare prodotti di reazione e che si rimette in ciclo altro mezzo lavato allo spazio di reazione.

18° Procedimento per aumentare la resa in idrocarburi che bollono entro il campo degli olii per Diesel, sostanzialmente come è stato descritto nell'esempio dato sopra.

19° Idrocarburi ottenuti nel procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti.

Allegato 1 foglio di disegni

N. 389201

FIG. 1

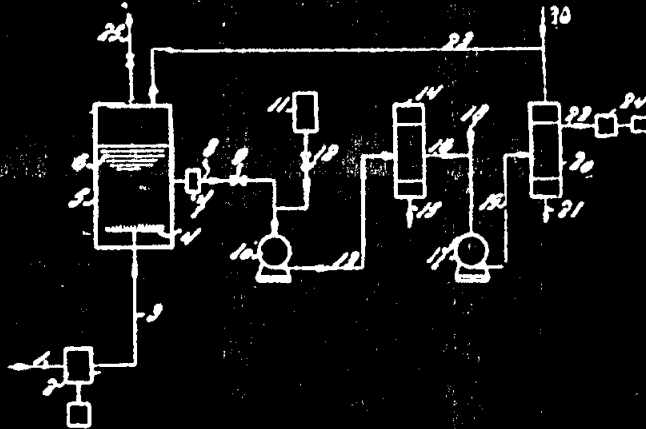


FIG. 2

