



LIBRARY
JAN 17 1949
U. S. PATENT OFFICE

REGNO D'ITALIA

MINISTERO DELLE CORPORAZIONI

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE N. 390152

Domandato il 30 luglio 1941 — Concesso il 27 novembre 1941

N. V. INTERNATIONALE KOOLWATERSTOFFEN SYNTHESE
MAATSCHAPPIJ (INTERNATIONAL HYDROCARBON SYNTHESIS COMPANY)
L'AJA.

PROCEDIMENTO PER LA PRODUZIONE DI OLIO DA GAS
NELL'IDROGENAZIONE CATALITICA DI OSSIDI DI CARBONIO

(Classe XVII)

Se si eseguisce l'idrogenazione catalitica di ossidi di carbonio, in modo di per sè noto nella sintesi di idrocarburi, con miscele di gas ricche in ossidi di carbonio e contenenti idrogeno, si formano prodotti di sintesi relativamente ricchi in olefine. Ma essi posseggono l'inconveniente che la pregevole frazione di olio da gas che bolle tra 190 e 320°C. comprende solo circa il 25 % degli idrocarburi liquidi che si sono formati.

Ora è stato trovato che la quantità della frazione di olio da gas può venire aumentata se usando gas di sintesi ricchi in ossidi di carbonio con fase liquida del catalizzatore si lavora con aggiunta di gas residuali oppure adottando una circolazione chiusa di gas di sintesi. In questo caso si può ottenere più del 50 % dei prodotti di sintesi come olio da gas con un tenore del 40 % circa di idrocarburi insaturi. Tali olii da gas hanno particolare valore perchè possono venire trasformati, per esempio mediante polimerizzazione, in prodotti di elevato

peso molecolare e di alta viscosità, oppure possono venire usati per la produzione di alcoli, acidi grassi e simili composti d'ossigeno di alto peso molecolare.

La pratica realizzazione del procedimento avviene nello stesso modo come è usuale nell'idrogenazione di ossidi di carbonio che si svolge in fase liquida. Come catalizzatori si possono adoperare tutti i noti catalizzatori di idrogenazione di ossidi di carbonio, particolarmente catalizzatori di cobalto e di ferro attivati. La sospensione delle masse catalizzanti può avvenire con olii minerali qualsiasi. Opportunamente si adoperano frazioni adatte dell'idrogenazione degli ossidi di carbonio, perchè, se la sintesi dura piuttosto a lungo, possono servire in ogni caso come fase liquida soltanto miscele di idrocarburi ottenute nella sintesi.

Ad una asportazione più che sia possibile rapida del calore di reazione che si forma occorre provvedere con serpentine di raffreddamento di sufficienti dimensioni oppure con un

mezzo evaporante di aggiunta. La temperatura di sintesi deve venire adattata al metallo usato come catalizzatore ed è più alta per catalizzatori di ferro che per catalizzatori di cobalto.

I gas di sintesi devono contenere quantità di ossido di carbonio così abbondanti da raggiungere almeno approssimativamente il rapporto ossido di carbonio-idrogeno del gas d'acqua. E' opportuno che i gas di sintesi vengano diluiti con gas inerti che non prendono parte alla reazione. A questo scopo si possono usare per esempio i gas residuali di precedenti stadi di idrogenazione di ossido di carbonio. E' specialmente vantaggioso condurre i gas di sintesi in ciclo, come è di per sé noto. Si adopera in questo caso un rapporto di circolazione nel quale si hanno per 1 parte di gas fresco 2-3 parti di gas che ritorna nel ciclo.

I prodotti liquidi che si formano nella sintesi vengono prelevati a mezzo di un troppopieno, mentre i gas di sintesi vengono condotti in circolazione attraverso l'apparecchio di sintesi ed attraverso i successivi impianti di condensazione degli idrocarburi a mezzo di una soffiaria o di un iniettore.

Il procedimento secondo l'invenzione può venire svolto sia a pressione atmosferica sia anche a pressione superiore a quella atmosferica. Catalizzatori di ferro forniscono le migliori rese in olio da gas con una pressione di sintesi di circa 10 atmosfere di sovrappressione, alla temperatura di 220-250°C.

Il procedimento verrà maggiormente illustrato dal seguente esempio di esecuzione.

Esempio di esecuzione

In 50 litri di una frazione di idrocarburi ottenuta nella sintesi e che bolle tra 200 e 300°C. si sospendono 10 litri (4,5 kg.) di un catalizzatore di ferro precipitato e ridotto con idrogeno, il quale catalizzatore consiste in 100 parti di Fe, 5 parti di Cu, 10 parti di Cao e 100 parti di farina fossile. Questa sospensione catalizzante viene prodotta macinando il catalizzatore con 1 parte dell'olio di sospensione.

Attraverso la fase liquida del catalizzatore si fanno passare per ogni ora a 240-245°C. e ad una pressione di 10 atmosfere di sovrappressione 1000 litri di gas fresco e 2500 litri di gas residuale della sintesi. Come gas fresco si adopera gas d'acqua che contiene oltre alle usuali sostanze inerti 38 % in volume di ossido di carbonio e 48 % in volume di idrogeno. La contrazione che si verifica nella sintesi è del 50%. Si formano per m³ di gas fresco 100-120 gr. di idrocarburi liquidi. La trasformazione del Co è del 65-80 % circa. La formazione di metano è piccola e si aggira attorno al 5% del gas Co consumato.

Gli idrocarburi ottenuti presentano le seguenti caratteristiche di ebollizione:

fino a 200°C.	circa 20 %
200-320°C.	» 50 %
sopra 320°C.	» 30 %

Nella frazione che bolle sotto 200° si riscontra 50-65 % di componenti solubili in acido solforico, i quali consistono, ad eccezione di un piccolo resto di composti contenenti ossigeno, in idrocarburi insaturi. La frazione che bolle tra 200 e 320°C. contiene il 40-50 % di olefine.

RIVENDICAZIONI

1^a Procedimento per la produzione di olio da gas nell'idrogenazione catalitica di ossidi di carbonio, caratterizzato da ciò che le miscele di gas ricche in ossido di carbonio, specialmente gas d'acqua, vengono fatte reagire con catalizzatori di idrogenazione dell'ossido di carbonio sospesi in miscele di idrocarburi liquidi, con aggiunta di gas residuali oppure conducendo in circolazione i gas di sintesi.

2^a Forma di esecuzione del procedimento secondo la rivendicazione precedente, caratterizzato da ciò che si adopera un rapporto di circolazione dei gas di sintesi nel quale per 1 parte in volume di gas fresco si hanno 2-3 parti in volume di gas residuale.

La
perfe
stenti
strem
delle
genti
stanz
dell'e
quei
assial
rette
l'elico
Sec
di ric
e tan
aerea
le ad
cia o
avvia
rezi
Alt
ti da