



PATENTE DE INVENCION

por 20 años

para "Un procedimiento de preparación y regeneración de las
substancias de contacto destinadas a la hidrogenación de los
óxidos de carbono"-----

a favor de D. Georges PATART, domiciliado en PARIS.

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha indicado ya (por ejemplo en la patente francesa número 540.543 de 19 de Agosto de 1921) que, para la síntesis de compuestos orgánicos oxigenados por reducción de los óxidos de carbono, se podían utilizar substancias catalíticas constituidas por las sales de los metales conocidos como agentes aceleradores de las hidrogenaciones y oxidaciones (plata, cobre, zinc y otros). Esta propiedad se ha señalado nuevamente en la patente francesa posterior número 571.355 de 1º de Octubre de 1923, en la que se dice que pueden entrar en la constitución de estas



- 2 -

substancias catalizadoras las sales obtenidas por la combinación de óxidos metálicos que poseen carácter de ácido (como los ácidos vanádicos, crómicos, mangánicos y otros) con los elementos catalizadores tales como la plata, cobre, cobalto y otros. Pero los resultados obtenidos con los agentes de contacto así preparados no son siempre absolutamente satisfactorios, si no se toman las precauciones especiales que se expondrán seguidamente, y así la patente francesa número 571.285 de 29 de Septiembre de 1923 señala que estos cuerpos pierden rápidamente su actividad y solo aseguran de una manera cierta y duradera la producción satisfactoria de alcohol metílico si se tiene cuidado de eliminar, en los gases empleados, hasta los últimos vestigios de compuestos de azufre y de hierro de tal manera que los métodos analíticos más sensibles sean incapaces de revelar su existencia.

Mediante el presente invento se ha encontrado que no solamente se pueden preparar agentes catalíticos que, aunque los gases empleados no hayan sido purificados especialmente, conservan durante largo tiempo (por ejemplo durante 200 horas de marcha continua) su actividad catalítica normal hasta el momento en que hayan fijado cantidades grandes de azufre, sino además que se puede devolver a las citadas substancias su actividad inicial (aunque estén cargadas de un cuerpo extraño señalado como de los más perniciosos para la catálisis), mediante un tratamiento sencillo y de poco coste.

En cuanto a la composición de la masa de contacto, se recurrirá exclusivamente, según el presente invento, a las sales procedentes de la combinación del zinc con óxidos metálicos de



- 3 -

carácter ácido, como los ácidos crómicos, vanádico, túngstico o mangánico, bajo forma de sales perfectamente definidas (no mezclas), y entre estas sales se preferirán las de carácter básico muy pronunciado, en las cuales el número de átomos de zinc sea igual por lo menos a los dos tercios del número total de átomos metálicos que entran en el compuesto salino empleado como agente de contacto.

Así, un cromato básico de zinc correspondiente a la combinación (no a la mezcla) de tres moléculas de zinc con una de ácido crómico constituirá una substancia de contacto mucho más activa, funcionando a una temperatura más baja y resistiendo mucho mejor a su envenenamiento por el azufre, que el cromato con dos equivalentes de zinc y mucho más que el de uno solo, los que, aún así, serán superiores bajo estos puntos de vista a las mezclas de óxido de zinc y ácido crómico, incluso las muy ricas en óxido de zinc tales como las indicadas en la patente francesa nº 571.354 de 1º de Octubre de 1923, en las que la proporción de los dos óxidos no corresponde a una combinación definida de los dos elementos ácido y básico.

Se ha observado, por otra parte, según el presente invento, el siguiente hecho contrario a todo lo que había sido señalado hasta ahora: (especialmente en las patentes francesas número 571.285 de 29 de Septiembre de 1923 y nº 571.355 de 1º de Octubre siguiente) que un cromato básico de zinc, de la categoría antes precisada, se puede mezclar con cantidades importantes de sulfatos alcalinos (hasta 15 o 20%) sin que la presencia simultánea del azufre y de los álcalis en la substancia catalítica dé lugar a ninguno de los inconvenientes señalados,



- 4 -

es decir, a la disminución de actividad debida al azufre o a la formación, en notable proporción, de productos oleosos debida a la presencia de compuestos alcalinos. De esta observación resulta una notable ventaja práctica, pues permite utilizar como agentes de contacto productos tales como los que se venden con el nombre de "amarillo de zinc" preparados para la pintura en un estado de división muy apropiado para su buena aglomeración y su actividad catalítica, aunque contengan frecuentemente ciertas cantidades de sulfatos alcalinos.

Se formarán ventajosamente las masas de contacto exclusivamente con productos de este género aglomerados en forma de granos angulosos de 3 a 4 milímetros de lado, que se obtendrá ya sea por presión sola o por malaxación con un soluto de goma tragacanto, que produce una pasta espesa que puede estirarse en fibras; estas, después de desecadas, se rompen en granos lo más regulares posible, que se desecan completamente y, después de tamizados, se pueden introducir directamente en el autoclave de catálisis sin reducción previa.

Si se emplean las substancias catalíticas preparadas tal como acaba de decirse, se evitan totalmente los inconvenientes señalados por la patente francesa nº 571.285 de 29 de Septiembre de 1923, es decir que pueden emplearse mezclas gaseosas que no hayan experimentado depuración alguna especial (particularmente para los compuestos sulfurados) y sin que se observe, después de más de 200 horas de marcha en circuito cerrado, decrecimiento alguno notable de actividad.

Cuando, sin embargo, los compuestos sulfurados se han acumulado en la masa catalítica en cantidades notables, de tal ma-



nera que llegan a obstruir los poros, es posible, según el presente invento, eliminar estas impurezas, y en particular hacer desaparecer completamente los compuestos sulfurados, mediante una simple calcinación oxidante (como tiene lugar por calefacción al rojo en un crisol abierto o por el paso lento por una llama oxidante) de la masa catalítica gastada. En estas condiciones, por una parte, las impurezas volátiles y en particular los compuestos sulfurados son completamente expulsados por sublimación y oxidación a la vez, mientras que los óxidos contenidos en la masa gastada (óxidos de cromo, tungsteno, vanadio o manganeso) vuelven casi totalmente al estado de óxidos superiores con función ácida (ácidos crómico, vanádico, mangánico) y producen nuevamente con el zinc combinaciones definidas, lo cual puede comprobarse, a la vez, por el cambio de color del producto y mediante el análisis químico.

Esta operación de regeneración por calcinación es de una facilidad y sencillez grandes; la contextura de los granos que forman la masa de contacto (como ya se ha dicho) no se altera de esta manera, y basta eliminar las pequeñas cantidades de polvo que se produce siempre en las manipulaciones, para que la masa catalítica así tratada, repuesta en el autoclave de reacción presente su funcionamiento tan perfecto y persistente como cuando estaba constituida por elementos nuevos.

N O T A

Por la patente de invención a que se refiere la presente



memoria descriptiva, se REIVINDICA la propiedad y la explotación exclusiva de:

1.- Un procedimiento de preparación de las masas catalíticas indispensables para la obtención sintética de productos orgánicos oxigenados por reducción de los óxidos de carbono, que consiste esencialmente en emplear exclusivamente para la formación de estas masas, cromatos, tungstatos, vanadatos, manganatos y otras sales de zinc que formen sales básicas definidas, conteniendo por lo menos dos equivalentes de zinc para un equivalente del óxido ácido.

2.- La ejecución práctica del procedimiento, empleando como agente catalítico un cromato básico de zinc con dos o tres equivalentes de óxido de zinc para uno de ácido crómico, pudiendo contener proporciones importantes de sulfatos alcalinos, especialmente los productos comerciales empleados en pintura bajo el nombre de "amarillos de zinc".

3.- La ejecución del procedimiento, formando la masa de contacto de granos con o sin aglutinante.

4.- Un modo de regeneración del agente de catálisis, que consiste en someterlo a una calcinación oxidante prolongada de manera que se expulsan la mayor parte de impurezas, y, al mismo tiempo, devolviendo a los óxidos su grado superior de oxidación, favoreciendo su combinación de nuevo con el zinc.

Sean cuales fueren las circunstancias que concurren con la esencialidad del objeto de la patente, definida en las anteriores reivindicaciones, cual objeto está constituido por:

"Un procedimiento de preparación y regeneración de las substancias de contacto destinadas a la hidrogenación de los óxidos de carbono"

Consta



- 7 -

Consta la presente memoria de siete hojas foliadas, escritas por una sola cara.

Barcelona, 2 de Marzo de 1926.

P. p. de D. Georges PATART,