

Patente Española

# MEMORIA

descriptiva sobre: "Procedimiento de fabricación de un producto adsorbente consistente en una mezcla de Carbono, hierro y óxido de hierro."

111958

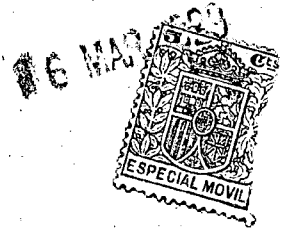
POR

Christianus Josephus Godefridus Carlz

DE

Georburg,

Países Bajos

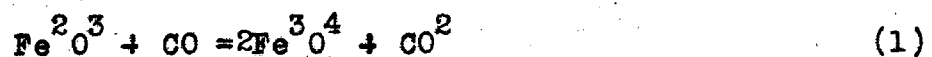


El presente invento se relaciona con la fabricación de un producto dotado de una potencia de adsorción muy elevada, el cual consiste en una mezcla de carbono, de hierro y de óxido de hierro.

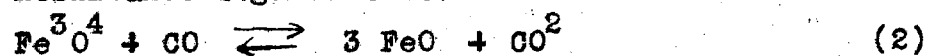
Consiste el invento en hacer pasar un gas que contenga CO a través de una masa de óxido de hierro finamente pulverizado, y sobre dicha masa a una temperatura que deje el óxido de hierro reducido en su mayor parte, pero de ningún modo en su totalidad, sirviendo la mezcla formada de hierro y de óxidos de hierro de soporte de oxígeno, mediante el cual una molécula de CO es oxidada a expensas de la otra, de tal suerte que por una parte, quede separado el carbono y formado  $CO^2$  y que, por otra parte, el <sup>hierro o el</sup> óxido de hierro quede alternativamente oxidado y reducido o reducido y oxidado respectivamente, tomando, por lo tanto, una parte activa en la reacción y como tal se halle también presente en el producto final.

He aquí de que manera puede explicarse el proceso, químico.

La primera reacción que se produce rápidamente y que no es reversible es:

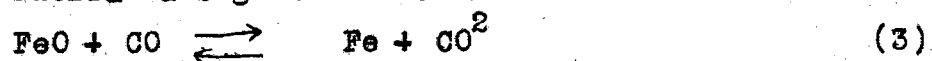


Resultando seguidamente:



A una temperatura determinada, como de 375° C, por ejemplo, se podrá lograr este equilibrio guardando una relación determinada entre  $CO^2$  y CO.

Si la concentración de CO es demasiado elevada, entonces el  $Fe^3O^4$ , quedará reducido en su totalidad y se producirá la siguiente reacción:



En este caso también depende el equilibrio de la relación que exista entre CO y  $CO^2$ .

Cuando se hace pasar un gas rico en CO sobre óxido de hierro, las reacciones (2) y (3) se producen en el acto

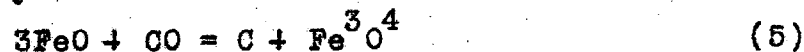


y si nada se produce a continuación estas reacciones tienen lugar por completo en la forma que se indica de izquierda a derecha en razón al continuo suministro de CO fresco o nuevo, hasta que todos los óxidos de hierro queden reducidos. Entonces el CO pasaría inalterado.

No obstante, se producen las reacciones siguientes:



y eventualmente:



Estas reacciones no son prácticamente reversibles para la temperatura existente de suerte que se obtienen, además:



es decir, que vuelve a formarse FeO y que reaparece (3).

La suma de estas reacciones es  $2\text{CO} = \text{CO}^2 + \text{C}$ .

De donde resulta que con el paso continuo de CO sobre el hierro y el óxido de hierro, continúa formándose  $\text{CO}^2$  y aparece una determinada relación en el gas entre  $\text{CO}^2$  y CO, dependiendo esta relación de las velocidades a que se produzcan las reacciones (3) y (4).

Si el porcentaje en  $\text{CO}^2$  es relativamente elevado la reacción (2) y acaso también la (5) podrán aparecer entonces, volviendo a ser la suma de estas reacciones nuevamente  $2\text{CO} = \text{CO}^2 + \text{C}$ , de cuya manera se podrá formar un equilibrio entre todas las reacciones que se produzcan. La mezcla de hierro y de óxidos de hierro trabaja también, al parecer de una manera catalítica, pero el hecho de que no existe realmente catalisis en este caso resalta de que la conversión  $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}^2 + \text{C}$  no se produce nunca mientras que alcance el equilibrio de esta reacción, sino que hasta para la corriente de gas más lenta permanece a una relación entre CO y  $\text{CO}^2$  que corresponde al equilibrio del hierro a la temperatura y presión reinantes.

Por otra parte, este equilibrio, ya se logra para



velocidades considerables de gases, y al parecer solo depende muy poco de la velocidad del gas cuando existe el suficiente contacto de los gases con la masa de contacto en estado de división muy fina. Prácticamente, puede obtenerse de 45 a 65% de  $\text{CO}^2$  en el gas final. Este porcentaje regular demuestra también que no existe en este caso, catalisis propiamente dicha.

La gama de temperaturas en que la reacción se produce de una manera satisfactoria está comprendida dentro de límites bastante estrechos, como de 350 y 450° C y depende también, como es natural de la concentración de CO y de  $\text{CO}^2$  en los gases utilizados.

En aquellos casos en que el hierro o los óxidos de hierro tomen una parte esencial en la reacción, claro está que el carbono que se forme, lo será en conexión muy estrecha con el hierro, aparte de que la reacción se efectúa de una manera más cabal o perfecta y más fácil cuanto más fácil y mejor sea el óxido de hierro accesible al gas. Ahora bien, el carbono formado es de por sí causa de que el contacto entre la masa ferrosa y el gas se haga cada vez más difícil, así es que a medida que se acrecenta la formación de carbono la reacción tiene lugar con más lentitud y de una manera más imperfecta o incompleta.

Se ha podido comprobar que no hay por qué temer el que se contamine la materia de contacto, cosa que en otros casos y muy especialmente en el de una catalisis real o efectiva constituye siempre la mayor de las dificultades en las reacciones catalíticas.

Se pueden aplicar gases de gasógenos, aun sin purificar, y no se precisa poner un cuidado especial en la purificación de los gases para la aplicación del invento en gran escala. Así, pues, se pueden aplicar igualmente otros gases que contengan CO, tales como el gas de agua.

Cuando sea posible mantener fácilmente una temperatura satisfactoria para el equilibrio de Fe-O-O, la mayor dificultad

15 MAR.



estriba en lograr establecer un contacto suficiente y hasta amplio o abundante entre la fase gaseosa y la materia de contacto consistente en hierro y en óxido de hierro. Por esta razón es por lo que la masa de contacto se halla finamente distribuida sobre unos soportes voluminosos que contienen carbono. Partiendo de este género de soportes no se introducen materias extrañas en el producto final. Merced a la separación del carbono, las partículas crecen con regularidad y se forman aglomerados que pueden ser pulverizados para distintas aplicaciones. De esta manera se puede obtener un producto que contenga alrededor de 85% de carbono y en los gases finales se puede alcanzar una conversión de 60 a 65% del CO.

La presencia de vapores de agua en el gas es, no obstante perjudicial por el hecho de que entonces se forman hidrocarburos y se merma o disminuye el rendimiento en carbono, desmereciendo al propio tiempo las calidades del producto. Por otra parte, la presencia de hidrógeno no es perjudicial de alto modo.

La materia de contacto necesaria para la reacción puede obtenerse ventajosamente desparramando o esparciendo una suspensión acuosa de óxidos o de hidratos de hierro finamente pulverizada sobre materia sólida que contenga carbono, como por ejemplo, carbón vegetal, lana vegetal, heno u otra materia análoga y secando la suspensión sobre esta materia. Cuando se hacen pasar los gases sobre estos soportes orgánicos, estos se carbonizan, pero persiste la fina repartición del contacto con el hierro. El ejemplo que se cita a continuación permitirá formar cabal juicio respecto al invento. El recipiente de reacción se habrá llenado de lana vegetal sumergida o remojada previamente en una suspensión acuosa de óxido de hierro. El grado de concentración de esta suspensión se podrá elegir dentro de límites muy amplios, y depende un tanto de la naturaleza de la lana vegetal, que, a su vez es función de las dimensiones del recipiente de reacción, y deberá tener



una firmeza tal que el esqueleto de carbón vegetal por ella formado tenga de por sí la solidez suficiente para permanecer enhiesto en el recipiente. De preferencia, la cantidad de lana vegetal que se aplique deberá también ser todo lo más reducida posible, de manera que haya también el menos carbón vegetal posible en el carbono separado por la reacción. Se ha comprobado por experiencia que una suspensión de óxidos de hierro concentrada entre el 20 y el 40% es muy indicada en la mayoría de los casos.

La velocidad a que se pueden hacer pasar los gases a través de la masa, a la temperatura requerida depende muy especialmente de las dimensiones del recipiente y se regula de manera que la duración del contacto del gas con la materia de carga, (lana vegetal remojada en el óxido de hierro), llegue a ser de 20 a 50 segundos, (calculada para un gas frío) y que esta duración aumente a medida que se vá efectuando la separación del carbono. Se puede obtener de esta manera en el gas mismo un porcentaje de un 60% próximamente de  $\text{CO}^2$ , (que es el porcentaje del volumen total de  $\text{CO} + \text{CO}^2$ ).

Es muy recomendable, para la aplicación del invento en escala industrial, llevar a cabo la reacción en un determinado número de recipientes al efecto montados en serie, de manera que el último recipiente que se halle cargado de lana vegetal fresca sea atravesado por los gases calientes agotados, y que los productos de destilación de la lana vegetal sean descargados, en unión de los gases, antes de que se inicie la separación de carbono activo. De esta manera los productos de la destilación de la lana vegetal no influyen desfavorablemente en la calidad del carbono activo.

Se puede proseguir la reacción en la forma que queda indicada, hasta que el producto final contenga de 80 a 90% de carbono. Resulta del modo de preparación del producto que este habrá de consistir en una mezcla muy íntima de carbono, de hierro y de óxido de hierro.



Las tentativas hasta ahora hechas para separar los componentes por medio de procedimientos físicos, no han tenido éxito alguno.

La separación con ayuda de un electro-imán alimentado, bien sea por corriente continua, o por corriente alterna, no ha llegado a realizarse, pues el único resultado perceptible ha sido una disminución general de la permeabilidad magnética pero sin llegar a producir acción selectiva alguna apreciable.

También se ha intentado efectuar la separación con ayuda de un aparato clasificador por el cual se hacía pasar muy leve o lentamente una suspensión acuosa del producto. En semejante caso, la separación hubo de estar basada en la gran diferencia que existe entre los pesos específicos de los componentes de la mezcla, pero sin que tampoco llegara a obtenerse en este caso una purificación gradual; en efecto no existía diferencia alguna considerable entre la pureza de la primera y de la última muestra.

Asimismo, se ha intentado en vano efectuar una separación magnética en una suspensión acuosa; y menos aún se ha logrado resultado satisfactorio en una suspensión alcalina.

Los resultados negativos de todos estos experimentos revelan que el producto es una mezcla muy homogénea, y que contiene divisiones sumamente finas cuya separación en sus componentes con ayuda de simples medios físicos tropieza con grandes dificultades. Esta división homogénea y sumamente fina de la materia de contacto en el producto ha sido comprobada también en el curso de numerosos experimentos de incineración. Una explicación de esta ligadura estrecha de los componentes resulta de la reacción misma en la que cada molécula de carbono que se forma exige el contacto inmediato con una molécula de hierro y se acrecenta por consiguiente, con esta última de la manera más íntima.

Únicamente han resultado ser posibles los procedimientos químicos de separación de los componentes y la preparación de un



carbono más o menos puro.

Para la mayor parte de las aplicaciones no es, sin embargo, en modo alguno necesario, separar el producto y preparar carbono puro con ayuda de dicho producto, puesto que la mezcla tal como se obtiene, ofrece ventajas prácticas.

La principal aplicación del producto es un adsorbente que presenta las calidades o propiedades de un carbono activo y puede ser empleado, por ejemplo para clarificar líquidos orgánicos tales como jugos o zumos azucarados. Para esta aplicación es muy recomendable que el producto encierre el porcentaje máximo de carbono.

Por otra parte el porcentaje en hierro del producto ofrece la ventaja de que la masa entera puede ser separada magnéticamente, resultando así mucho más fácil de realizar la filtración del adsorbente de la solución.

El producto se presta igualmente a ser aplicado como pigmento. Después de pulverizado constituye un excelente pigmento negro para la preparación de betunes para el calzado, tinta china o materias análogas.

Otras de las aplicaciones de que es susceptible el producto es como agente de recarburación o de cementación. En determinados procedimientos metalúrgicos es muy necesario o conveniente restituir al hierro el carbón que se haya oxidado en el curso de la operación del afino, con ayuda de carbono exento de azufre, de fósforo y otros componentes nocivos. Las formas del producto que sean relativamente ricas en hierro se prestan muy especialmente para esta aplicación, por cuanto que el hierro obra favorablemente provocando la mezcla.

El producto se presta, asimismo admirablemente a la fabricación de electrodos para hornos eléctricos, por cuanto que el porcentaje de hierro puede ser graduado y distribuido de una manera homogénea por toda la masa. En estas condiciones se obtiene un electrodo dotado de gran solidez y de gran conductibilidad.

Otra aplicación importante del producto consiste en



utilizar como materia de relleno para la fabricación de artículos de caucho. En este caso adquiere propiedades análogas al negro de humo que generalmente se aplica hoy en día.

N O T A.

=====

Habiendo ya descrito ampliamente la naturaleza de mi invento así como la manera de llevarlo a cabo en la práctica debo hacer constar que las disposiciones anteriormente descritas son susceptibles de ligeras modificaciones de detalle, sin que se altere el principio fundamental del invento. También se hace constar que dicho invento se refiere a la patente holandesa de fecha 22 de Marzo de 1928, señalada con el nº 40.563, acogiéndose a los beneficios del Convenio Internacional de 1883, modificado por el Acuerdo de la Conferencia de Bruselas de Diciembre de 1900 y lo que constituye su esencia y por lo que solicitamos patente de invención por veinte años en España es por: "Procedimiento de fabricación de un producto adsorbente consistente en una mezcla de carbono, hierro y óxido de hierro"; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Por el hecho de que se hace pasar un gas que contiene óxido de carbono a través de una masa que encierre óxido en estado de división muy fina, y a una temperatura por la cual el óxido de hierro queda reducido en su mayor parte, pero sin llegar a estarlo en su totalidad, y a cuya temperatura la mezcla de hierro y de óxidos de hierro producida sirve para oxidar una molécula de CO a expensas de otra, de suerte que se separe el carbono y se forme CO<sup>2</sup>, por una parte, y que por otra parte, el hierro o el óxido de hierro se oxiden y se reduzcan alternativamente, o se reduzcan y oxiden respectivamente, y tomen, por consiguiente, una parte activa en la reacción, y como tales se hallen también presentes en el producto final.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª caracterizado por el hecho de que el gas que contiene



el óxido de carbono, se halla prácticamente limpio de vapores de agua.

3ª.= Un procedimiento con arreglo a las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado por el hecho de que el óxido de hierro que es necesario para la reacción, es distribuido en estado de división muy fina y en una suspensión acuosa, sobre el carbón vegetal, la lana vegetal, el heno u otras materias análogas, y secado en unión de dichas materias.

4ª.= Un procedimiento con arreglo a una cualquiera de las reivindicaciones 1ª, 2ª o 3ª, en el que se aplica una temperatura comprendida entre 350 y 450º C.

5ª.= Un procedimiento con arreglo a una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a la 4ª, en el que el gas final contiene de 45 a 65% de  $CO^2$ , (del volumen total de  $CO + CO^2$  que encierran los gases).

6ª.= Un procedimiento con arreglo a una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a la 5ª, en el que se hacen pasar los gases por la masa de contacto hasta que se ha obtenido una mezcla inseparable físicamente, de hierro, de óxido de hierro y de carbono, teniendo dicha mezcla un elevado porcentaje de carbono, (por ejemplo de 80 a 90%).

"Procedimiento de fabricación de un producto adsorbente consistente en una mezcla de carbono, hierro y óxido de hierro"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de nueve hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 16 de Marzo de 1929.

CHRISTIANUS JOSEPHUS GODEFRIDUS AARTS.

P.P.