



141652

Memoria descriptiva que se acompaña a la Solicitud de Patente de Invención por VEINTE años, a favor de R u h r c h e m i e A k t i e n g e s e l l s c h a f t, residente en Oberhausen-Kolten (Alemania), por: "UN PROCEDIMIENTO CATALÍTICO PARA REALIZAR SÍNTESIS ORGÁNICAS", presentada en el Ministerio de Industria y Comercio.

La ejecución de una serie de síntesis de combinaciones orgánicas sufre perturbaciones sensibles debidas a la elevada actividad inicial de los catalizadores empleados. En especial, en la formación de hidrocarburos con óxidos de carbono e hidrógeno, a causa de la elevada actividad inicial de los catalizadores empleados, se deben adoptar medidas por las que se dificulta grandemente la ejecución técnica. Así el procedimiento se debe al principio realizar con temperaturas muchísimo más bajas de lo que corresponde a la temperatura normal de trabajo. Aun empezando con tanta precaución, no se puede impedir por completo la formación de metano. Siempre queda el peligro de que la temperatura ascienda bruscamente por efecto de la actividad demasiado enérgica del catalizador, de suerte que éste se hace inservible, por calentarse hasta una temperatura destructora.

Otro inconveniente que se encuentra en la ejecución de síntesis de combinaciones orgánicas que se realizan con catalizadores muy activos, se halla en que la preparación y el uso de los catalizadores, que frecuentemente presentan propiedades piróforas, requieren medidas especiales de precaución, que, naturalmente, deben adoptarse también al llevar a los recipientes de reacción los catalizadores ya preparados. En general, señalaremos la circunstancia de que las instalaciones para preparar los catalizadores se sitúan cerca de las salas de reacción, mientras que la preparación del catalizador, en el mismo recipiente de reacción cada vez que aquél se ha de renovar,



requiere interrumpir desagradablemente el servicio.

25 Empleando el presente invento se logra evitar todos los inconvenientes arriba explicados, y la elevada actividad inicial de los catalizadores, se logra rebajar pasajeramente por el hecho de que dichos catalizadores, antes, durante o después de la preparación, se mezclan con hidrocarburos líquidos sintéticos o naturales o con
30 mezclas de hidrocarburos o con sus derivados. En lugar de las sustancias indicadas pueden también emplearse sustancias sólidas siempre que se las utilice en forma fundida o disuelta. Preferentemente se prestan los productos de la misma reacción. Los catalizadores que se han de utilizar según el invento pueden obtenerse por
35 impregnación con los líquidos antes mencionados o por suspensión en ellos. Así por ejemplo, el catalizador puede introducirse como suspensión en la cámara de reacción. El exceso de líquido se elimina, por ejemplo, mediante simple goteo. La porción que queda en la masa de catalizador, se expulsa, poco a poco, por los gases o vapores
40 que atraviesan la cámara de reacción.

Se ha comprobado ser conveniente, para impregnar o suspender el catalizador, emplear una mezcla de hidrocarburos de la que una parte hierva fácilmente, por ejemplo una mezcla de aceite y de bencina. Después del tratamiento del catalizador con la mezcla de
45 hidrocarburos, se evapora la bencina, haciendo pasar una corriente gaseosa, y se recupera en forma adecuada, por ejemplo mediante carbón activo. Gracias a esta medida, se logra que el catalizador sólo fije una pequeña cantidad de aceite. Se puede también proceder ventajosamente enfriando el catalizador reducido, en una corriente de gases
50 inertes, por ejemplo de nitrógeno, metano, etano, o anhídrido carbónico u otros gases que los contengan, por ejemplo el gas final de la reacción de la síntesis de la gasolina, y tratándolo luego con una mezcla de hidrocarburos que contenga porciones de bajo punto de ebullición. Durante el enfriamiento del catalizador se carga éste de
55 los gases antes mencionados, y, consiguientemente, no puede fijar tanta cantidad de mezcla oleaginosa, como si el catalizador todavía



caliente se impregnase de aceite, sin cargarlo previamente de gases. En la ejecución de síntesis orgánicas, por ejemplo la síntesis de la bencina, por reacción de óxidos de carbono con hidrógeno se obtienen, empleando el catalizador preparado según el invento, ventajas muy considerables. Así, no se necesita tratar largamente de antemano el catalizador después de su introducción en el horno de la síntesis, sino que la reacción perseguida puede realizarse inmediatamente. A consecuencia de la impregnación del catalizador con sustancias adicionales, por ejemplo en hidrocarburos parafínicos, tiene lugar primeramente una iniciación suave de la reacción, y después esta última aumenta a medida que las sustancias adicionales se arrastran por los gases y vapores en corriente. Así se elimina el peligro, extraordinariamente grande, del sobrecaldeo inicial, y que, dado el caso, el catalizador se inutilice por combustión. Al mismo tiempo se aumenta esencialmente el rendimiento en las bencinas conseguidas, pues se reduce considerablemente la formación de metano que, en otro caso, siempre tiene lugar al principio y también se disminuye la formación de reacciones secundarias. La actividad y las condiciones más favorables de servicio de cada carga, pueden determinarse exactamente antes de la introducción en el horno sintético. Se logra simplificar considerablemente la técnica del servicio, por el hecho de que el tratamiento previo, por ejemplo una reducción de los catalizadores, puede realizarse para numerosos hornos de síntesis aún bastante separados localmente, en unos aparatos comunes sencillos y servidos sin interrupción, siempre que se empleen hidrocarburos fundidos o disueltos, por ejemplo parafina, los cuales circundan con una envoltura protectora al contacto o catalizador, a la temperatura ordinaria.

Por el presente procedimiento en nada se afecta la elevada actividad de los catalizadores. Únicamente se elimina, agregando sustancias, el efecto perjudicial de la elevada actividad inicial. Después de eliminarse estas sustancias adicionales, la síntesis de las combinaciones orgánicas perseguidas, se continua con la actuación



90 completa de la actividad del catalizador.

Ofrece ventajas especiales el presente procedimiento en el caso de que la temperatura de reducción del catalizador sea considerablemente más elevada que la temperatura posterior de servicio en la ejecución de la síntesis, como ocurre, por ejemplo, tratándose de catalizadores de níquel para la síntesis de la bencina. Hasta ahora, la ejecución de esta síntesis de la bencina con catalizadores de níquel ofrecía dificultades especiales a causa de que el horno de síntesis debía, en la fase de producción del catalizador, calentarse considerablemente por encima de la temperatura de servicio, lo que, en muchos casos, sólo era practicable técnicamente con dificultad o nada en absoluto. Por el contrario, el llevar un catalizador extraordinariamente sensible al aire, y producido en un horno especial, al horno de síntesis requería medidas de precaución especiales. Estas se eliminan al ejecutar la síntesis de la bencina con catalizadores de níquel, según en el presente procedimiento.

Ejemplos de ejecución.

EJEMPLO 1.

Partes iguales de tierra de infusorios y de carbonato de cobalto con pequeñas cantidades de aditamentos activadores, se tratan con una cantidad tal de disolución bencínica de una parafina de punto de fusión de 40°, que, después de la evaporación de la bencina, quedan en la masa catalizadora, 5% de parafina, referida a dicha masa. Esta última se moldea, en una prensa de excéntrica, en comprimidos de 4 m/m. de diámetro y 4 m/m, de altura. Gracias a la adición de parafina, se facilita considerablemente el prensado, la carga de las matrices es más uniforme, el material no se adhiere a las paredes metálicas, y los comprimidos son, a igualdad de espesor, más sólidos y más inalterables en su forma que sin adición de parafina.

Los comprimidos obtenidos se introducen en un horno de síntesis y allí se reducen con hidrógeno, en la forma usual, a unos 200°. La parafina en exceso, y no retenida por la superficie del catalizador,



se desprende en gotas de este último apoyado sobre placas perforadas. La mezcla de óxido de carbono o hidrógeno, destinada a la reacción, se introduce luego en el horno de síntesis. La reacción entre el óxido
125 de carbono y el hidrógeno se inicia lentamente, aun cuando se emplee luego la temperatura normal de trabajo. Los vapores y gases, que pasan, arrastran, después de iniciarse la reacción, partículas de los aditamentos, a saber de la parafina y del aceite parafínico, y las sacan del recipiente de reacción. Después de evacuarse la cantidad
130 total de los aditamentos, la reacción marcha con plena intensidad. Por la presencia pasajera de los aditamentos, la actividad de los catalizadores no ha sufrido perjuicio alguno. Únicamente se ha evitado el desarrollo perjudicial de la elevada actividad inicial, de suerte que se ha impedido todo sobrecaldeo perjudicial y, por con-
135 siguiente, la formación excesiva de metano. Con el catalizador descrito se realiza la puesta en marcha con el gas de la síntesis, sin medidas largas y complicadas de precaución y con seguridad máxima.

En lugar de producir los comprimidos en la forma al principio
140 descrita, con auxilio de disolución bencínica de parafina, se pueden también emplear gránulos, que pueden obtenerse de los materiales de partida, tratándolos, en un tambor rotatorio, con una pequeña cantidad de aceite de parafina. Para este objeto, se prensa por ejemplo de
145 antemano el material de partida e inmediatamente, dado el caso después de trituración previa, se hace pasar a presión a través de una criba o tamiz, con un ancho de malla correspondiente al tamaño requerido en los granos. La mezcla formada de gránulos y de polvo se trata, durante algún tiempo, en un tambor de rotación lenta, que sólo se llene parcialmente. Inyectando aceite de parafina, finamente
150 disperso, se logra que desaparezca el polvo, de suerte que el tambor contiene al final sólo pequeños granos uniformes. Agregando aceite, se logra que se adhieran entre sí las partículas. Esta forma de tratamiento permite tanto la impregnación de la masa con hidrocarburos como también su granulación sin formación de polvo.



155

EJEMPLO 2.

141652

De una disolución de nitrato de níquel con pequeña adición de nitrato de aluminio, se precipita, por un pequeño exceso de carbonato sódico, un carbonato de níquel finamente disperso sobre tierra de infusorios. En el precipitado originado se contienen la tierra de infusorios y el níquel, en la relación 2:1. El precipitado se lava con agua, se seca y, después de seco, se emplea triturado en granos. El grano se reduce con hidrógeno a 450 grados en un tambor rotatorio. La masa reducida se lleva, al abrigo del aire, o de gases oxigenados, a parafina fundida, se impregna con ella y finalmente se priva del exceso de parafina. Después de enfriar, la masa granulosa es dura y de forma inalterable y completamente insensible al aire. Puede conservarse sin precauciones especiales, transportarse como se quiera e introducirse según convenga en los hornos de síntesis.

Después de la introducción en los hornos de síntesis, se realiza la reacción, en la forma antes descrita, a una temperatura de 200°.

:-:--:-:--:-:--:-:--:-:--:-: N C T A :-:--:-:--:-:--:-:--:-:--:-:

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

1.- Un procedimiento catalítico para realizar síntesis orgánicas, especialmente para la reacción recíproca de óxidos de carbono e hidrógeno a temperatura elevada, dado el caso bajo presión, caracterizado por el empleo de catalizadores, que, antes, durante o después de la obtención, se tratan con hidrocarburos naturales o sintéticos, o con mezclas de hidrocarburos, o con sus derivados, o con otras substancias que reduzcan pasajeramente la actividad inicial, pero principalmente con productos de una anterior reacción, en forma líquida, fundida o disuelta, evacuándose las substancias adicionales, después de iniciada la reacción, por los gases o vapores que atraviesan.

2.- Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado por el empleo de un catalizador provisto de una envoltura



protectora, el cual se obtiene por tratamiento con hidrocarburos fundidos, pero sólidos a la temperatura ordinaria, o con mezclas de hidrocarburos o con sus derivados, por ejemplo parafina.

190 3.- Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado por que al catalizador se incorporan tales cantidades de aditamentos líquidos que es posible transportar e introducir en el recipiente de reacción las masas catalíticas como una suspensión.

195 4.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 3, caracterizado por que el exceso del aditamento líquido, fundido o disuelto, se elimina dejándolo gotear, o por un medio análogo.

Esta patente recae sobre "UN PROCEDIMIENTO CATALITICO PARA REALIZAR SÍNTESIS ORGÁNICAS", como queda descrito en la presente memoria y caracterizado en la anterior Nota.

Madrid, 16 de Marzo de 1936.