



S.S. 1.050

A.Syr. 392/408/413

145167

MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
P A T E N T E D E I N V E N C I O N  
en  
E S P A Ñ A  
por VEINTE años  
a nombre de la N.V. Internationale Koolwaterstoffen  
Synthese Maatschappij (International Hydrocarbon  
Synthesis Company), entidad de nacionalidad holan-  
desa, establecida en 20, Wassenaarscheweg, La Haya,  
Holanda, por

"PERFECCIONAMIENTOS EN LA REGENERACION DE  
"CATALIZADORES AGOTADOS EN LA SINTESIS DE  
"HIDROCARBUROS PARTIENDO DE OXIDO DE CARBONO  
"E HIDROGENO ".

=====:

En la síntesis de hidrocarburos con mas de  
un átomo de carbono en su molécula, partiendo de gases  
que comprendan óxido de carbono e hidrógeno, ha sido



5 hasta ahora recuperado el thorio de los catalizadores agotados, que contienen ese thorio junto por ejemplo con cobalto y, o níquel tratando dichos catalizadores con ácido nítrico diluido y precipitando subsiguientemente el thorio de la solución obtenida, por medio del carbonato sódico.

10 Ha sido observado, sin embargo, que cuando el thorio así recuperado es empleado de nuevo para la preparación de catalizadores, estos catalizadores producidos no siempre tienen una actividad satisfactoria en las síntesis mencionados. Esto ocurre  
15 mas especialmente en el caso en que los materiales catalíticos hayan sido regenerados partiendo de catalizadores que contengan materias de soporte, tal como por ejemplo, Kieselguhr.

20 Nosotros hemos establecido ahora que los catalizadores que contienen thorio, con una actividad uniformemente satisfactoria en dicha síntesis de hidrocarburos partiendo de gases que comprendan óxido de carbono e hidrógeno, pueden ser preparados con thorio recuperado de catalizadores agotados cuando dicha recuperación es llevada a cabo tratando los  
25 catalizadores agotados con un ácido mineral, para disolver el thorio, y si se desea, los otros constituyentes del catalizador; precipitando de la solución ácida así obtenida un precipitado o sedimento  
30 que contiene grandes proporciones de thorio, disolviendo dicho precipitado en ácido sulfúrico y precipitando el thorio de la solución en ácido sulfúrico así obtenida en forma de sulfato de thorio y potasio; separando el sulfato de thorio y potasio de  
35 esa solución, preparando un carbonato de thorio insoluble a partir del sulfato, y recogiendo el carbonato citado.



Este carbonato de thorio insoluble se obtiene generalmente en forma de hidrocarbonato de thorio.

40 La catividad poco satisfactoria de los catalizadores preparados con thorio de la manera empleada hasta ahora, es debida aparentemente al hecho de que dicho thorio contiene hierro en cantidades perjudiciales. Cuando se opera conforme al invento presente, el thorio es recuperado sin que substancialmente contenga hierro, o bien solamente con pequeñas cantidades de hierro.

45

El presente invento es descrito seguidamente con todo detalle.

50

El tratamiento de los catalizadores agotados con un ácido mineral, para disolver el thorio y otros constituyentes del catalizador, es llevado a cabo ventajosamente de acuerdo con la aplicación número 2311/38.

55

El lodo o sedimento que contiene proporciones grandes de thorio generalmente es un precipitado obtenido de la solución anteriormente preparada, por adición de una solución de un carbonato soluble, especialmente carbonatos de metales alcalinos, tal como el carbonato sódico. Cuando las soluciones contienen otros constituyentes del catalizador tal como níquel o cobalto, es conveniente añadir únicamente tal cantidad de solución de carbonato de metal alcalino y tan lentamente, que el precipitado contenga grandes proporciones de thorio, pero que la masa de los otros constituyentes del catalizador permanezca en solución.

60

65

De esta manera puede ser precipitado un depósito que contenga sobre todo thorio y hierro, en proporciones alrededor de 1 a 3. La precipitación

70



puede ser llevado a cabo a temperaturas altas adecuadas, por ejemplo, a unos 60<sup>o</sup> a 70<sup>o</sup> centigrados.

75 La solución de que ha sido separado el sedimento o depósito, y que generalmente contiene la masa de los materiales del catalizador, tal como el cobalto, es entonces tratada para recuperar esos materiales, si es que así se desea.

80 Despues de disolver el precipitado o depósito mencionado en ácido sulfúrico, pueden añadirse a la solución ácida sulfato potásico, o si se quiere, una mezcla de sulfato potásico y sulfato sódico en la que el primero esté en cantidad predominante, agitando preferiblemente, con lo que el thorio será precipitado en forma de sulfato de thorio y de potasio mientras que el hierro continuará disuelto. En  
85 vez de emplear sulfato potásico pueden emplearse mezclas que suministren ese sulfato potásico, para precipitar el sulfato de thorio y potasio, tal como por ejemplo, cloruro potásico y sulfato sódico o cloruro potásico y ácido sulfúrico. El precipitado es separado de la solución, por ejemplo, mediante filtración y preferiblemente es lavado completamente, usando con ventaja una solución saturada de sulfato potásico, con el fin de separar las porciones adheridas  
90 de la solución en que está contenido el hierro.

95 La conversión del sulfato de thorio y potasio en carbonato de thorio insoluble, puede ser llevada a cabo de diferentes maneras. Por ejemplo, el citado carbonato puede ser obtenido hirviendo el sulfato de thorio y potasio con una solución concentrada de un carbonato de metal alcalino o amónico. Se obtienen resultados especialmente buenos en lo que se refiere a la separación del hierro, y como consecuencia, a la actividad del catalizador regenerado, cuan-

100



105 do la mezcla reaccionante durante la transformación  
citada contiene mas sulfato potásico que sulfato só-  
dico, o por lo menos proporciones iguales, en peso, de  
cada uno de ellos. Por ejemplo, cuando se emplea  
una solución de carbonato sódico para la transfor-  
110 mación, puede ser añadido sulfato potásico, como tal,  
o en forma de solución, antes o durante dicha trans-  
formación que se realiza de acuerdo con la ecuación:  
$$(\text{Th}(\text{SO}_4)_3)_2 \text{K}_2 + 2 \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Th}(\text{CO}_3)_2 + 2 \text{Na}_2\text{SO}_4 +$$
$$\text{K}_2\text{SO}_4,$$
  
115 de modo que sin la adición de sulfato potásico, hubie-  
ra estado presente mayor cantidad de sulfato sódico.  
También puede ser empleada ventajosamente una solución  
que contenga ambos carbonatos sódico y potásico, en lugar  
de carbonato sódico solo, con el fin de aumentar la pro-  
120 porción de sulfato potásico respecto del sulfato só-  
dico, en la mezcla reaccionante.

Con objeto de obtener constantemente resul-  
tados mas favorables desde el punto de vista de la  
separación del hierro y de la actividad del catali-  
125 zador, la conversión del sulfato de thorio y potásico  
en carbonato de thorio puede realizarse tratando  
aquel con un exceso tal de solución de carbonato de  
metal alcalino o de amonio, que el carbonato de tho-  
rio precipitado primero se redisuelva, y calentando  
130 luego la solución obtenida, a unos 90° centígrados  
por ejemplo, de manera que el hidróxido coloidal de  
hierro contenido en la solución se precipite. Des-  
pues de que ese precipitado ha sido separado, por  
ejemplo mediante filtración, el hidrocbonato de  
135 thorio es precipitado de la solución por una adi-  
ción de ácido, por ejemplo, ácido sulfúrico o ácido  
clorhídrico.

El hidróxido de hierro precipitado como  
acabamos de indicar, contiene generalmente una pe-



140 queña cantidad de thorio y por ello ese precipitado puede ser tratado aparte para la recuperación del thorio, juntamente con precipitado nuevo que es disuelto en ácido sulfurico, de acuerdo con este invento.

145 Los sulfatos de metal alcalino contenidos en la solución obtenida por las antedichas transformaciones del sulfato de thorio y potásio, pueden ser separados de ella, por ejemplo, enfriando a bajas temperaturas, tal como por ejemplo a  $-5^{\circ}$  a  $-10^{\circ}$   
150 centigrados, y pueden ser utilizados de nuevo en el procedimiento.

De acuerdo con el procedimiento del invento presente, el thorio es recuperado de los catalizadores agotados en una forma suficientemente purificada para utilizarlo ulteriormente en la manufactura  
155 de catalizadores con actividad satisfactoria.

Por ejemplo, el carbonato de thorio obtenido por transformación del sulfato de thorio y potásio de acuerdo con el presente procedimiento, hirviendo  
160 ese sulfato con una solución concentrada de carbonato sódico como se ha indicado anteriormente, contiene solamente alrededor de 0,8 - 1,0 partes, en peso, de óxido de hierro (calculado en forma de  $Fe_2O_3$ ) en 100 partes, en peso, de compuesto de thorio (calculado como  $ThO_2$ ).  
165 Cuando se añade sulfato potásico durante dicha transformación, en las proporciones establecidas anteriormente, puede ser obtenido un carbonato de thorio de alta pureza, por ejemplo, que contenga menos de 0,3 partes de óxido de hierro en  
170 100 partes de compuesto de thorio (calculados como se ha indicado más arriba).

Cuando el carbonato de thorio está preparado por precipitación partiendo de una solución purifi-



175 cada de sulfato de thorio y potasio, en una solución de carbonato como se ha indicado anteriormente, el thorio se obtiene prácticamente libre de hierro, conteniendo, por ejemplo, menos de 0,1 parte de óxido de hierro en 100 partes (calculado como se ha indicado mas arriba).

180 El thorio recuperado es disuelto en ácido nítrico y la solución de nitrato de thorio obtenida es empleada en la preparación de catalizadores, para la síntesis de hidrocarburos por reacción del hidrógeno y del óxido de carbono.

185 Los ejemplos siguientes ilustran aun mas la naturaleza del presente invento y el modo de llevarlo a la práctica, pero debe sin embargo entenderse que el invento no está limitado a los mencionados ejemplos.

190 E J E M P L O I

360 kilogramos de un precipitado o sedimento húmedo, que contienen 50 kilogramos de thorio calculado como óxido de thorio, precipitado por adición de las primeras porciones de una solución de carbonato sódico en una solución obtenida tratando por ácido nítrico un catalizador agotado que contiene thorio, que ha sido empleado en la síntesis de hidrocarburos partiendo de óxido de carbono e hidrógeno, son introducidos cuando está frío, en 720 litros de ácido sulfúrico 4 normal, y son disueltos por agitación. Entonces son introducidos en la solución 150 kilogramos de sulfato potásico y 100 kilogramos de sulfato sódico, agitando luego durante 1 1/2 horas aproximadamente. La sal doble sulfato de thorio y potasio es precipitada por este medio y es separada de la solución que contiene hierro. La sal doble es lavada con una solución de sulfato potásico que ha sido saturada a la tempera-



tura de la habitación, hasta que el líquido del lavado contiene simplemente trazas de hierro. La sal doble, prácticamente libre de hierro, es después mezclada con poca agua y calentada a unos 90° centígrados, y se añade solución de carbonato sódico que tenga una concentración de unos 200 gramos por litro, agitando al añadirla, hasta tanto que el valor del pH permanezca constante en 7,5 a 8,0. Con este objeto se requieren unos 60 kilogramos de carbonato sódico. El hidrocarbonato de thorio así obtenido es separado por filtración, lavado con agua caliente hasta que esté libre de sulfato, y disuelto en ácido nítrico al 60 por ciento, después de lo cual la solución obtenida es filtrada. Esta solución es empleada en la preparación de catalizadores para la síntesis de hidrocarburos, siendo la actividad de estos igual a la de aquellos de los cuales ha sido regenerada la solución.

#### EJEMPLO 2.

360 kilogramos del mismo sedimento que se ha utilizado en el Ejemplo I son introducidos en una solución formada por una mezcla de 160 litros de ácido sulfurico concentrado, 170 litros de solución de sulfato potásico de reacción ligeramente ácida, que ha sido utilizada para el lavado del sulfato de thorio y potásio, y 410 litros de una solución que ha sido usada en la conversión del sulfato de thorio y potásio. Después se añaden 20 kilogramos de sulfato potásico, y luego de agitar durante 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> horas aproximadamente, es separado el precipitado de sulfato de thorio y potásio y tratado ulteriormente para preparar los catalizadores para síntesis, tal como se ha indicado en el Ejemplo 1.

- o - NOTA - o -

Los puntos de invención propia y nueva que



se presentan para que sean objeto de esta Patente de  
Invención en España, por VEINTE años, son los siguien-  
tes:

245

1º - En la síntesis de los hidrocarburos,  
con mas de un átomo de carbono en su molécula, par-  
riendo de gases comprendiendo óxido de carbono e hidró-  
geno, el perfeccionamiento en la regeneración de cata-  
lizadores que contienen thorio, que comprende el tra-  
tar los catalizadores agotados con un ácido mineral, pa-  
ra disolver el thorio y, si se desea, los otros cons-  
tituyentes del catalizador; el precipitar de la solu-  
ción así obtenida un sedimento que contiene gran  
proporción de thorio; el disolver dicho sedimento en  
ácido sulfúrico, precipitando el thorio de la solución  
sulfúrica así obtenida, en forma de sulfato de thorio  
y potasio; el separar el sulfato de thorio y potasio  
de la solución, preparar un carbonato de thorio inso-  
luble, partiendo del sulfato, y recoger el mencio-  
nado carbonato.

250

255

260

2º - Un procedimiento como el reivindicado  
en el punto 1º., que comprende el precipitar dicho sul-  
fato de thorio y potasio por medio de sulfato potá-  
sico y/ o con una mezcla que suministre sulfato po-  
tásico.

265

3º - Un procedimiento como el reivindicado  
en los puntos 1º o 2º., que comprende el precipitar  
dicho sulfato de thorio y potasio por medio de una  
mezcla de sulfato potásico y sulfato sódico, en la  
que el primero esté presente en cantidad predominan-  
te.

270

4º - Un procedimiento como el reivindicado  
en cualquiera de los puntos 1º a 3º., que comprende el  
transformar dicho sulfato de thorio y potasio hirvien-  
dolo con una solución concentrada de un carbonato de

275



un metal alcalino ó de amonio.

280 5º - Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de los puntos 1º a 4º, que comprende el transformar dicho sulfato de thorio y potásio por ebullición con una solución concentrada de un carbonato de metal alcalino, en proporción tal que la mezcla reaccionante contenga al menos cantidades iguales, en peso, de sulfato potásico y de sulfato sódico, ó aún  
285 más sulfato potásico.

6º - Un procedimiento como el reivindicado en el punto 5º, que comprende el añadir sulfato potásico antes y /o durante la ebullición citada.

290 7º - Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de los puntos 1º a 6º, que comprende el transformar dicho sulfato de thorio y potásio hirviendolo con una solución concentrada que contenga carbonatos de potásio y de sodio.

295 8º - Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de los puntos 1º a 3º, que comprende el transformar el mencionado sulfato de thorio y potásio tratándolo con un exceso tal de solución de carbonato de un metal alcalino ó de amonio, que el carbonato de thorio precipitado primeramente sea redisuelto; calentar la solución obtenida, con lo que  
300 el hidróxido de hierro contenido en la solución en forma coloidal será precipitado; separar ese hidróxido de hierro por filtración y precipitar subsiguientemente el hidrocarbonato de thorio en el líquido filtrado, por adición de un ácido.  
305

310 9º - Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de los puntos 1º a 8º, que comprende el emplear un sedimento que está preparado a partir del catalizador agotado, tratando este con ácido nítrico y precipitándolo de la solución ácida por medio de car-



bonato sódico, en proporción tal y tan lentamente que el precipitado contenga gran proporción de thorio, pero poco o nada de los otros constituyentes del catalizador.

315

10º - Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de los puntos 1º a 9º., que comprende el emplear un sedimento que contiene thorio y hierro en las proporciones atómicas de 1 a 3 aproximadamente.

320

11º - Un procedimiento para la regeneración de catalizadores, substancialmente como se ha descrito en los ejemplos que preceden.

12º - Perfeccionamientos en la regeneración de catalizadores agotados en la síntesis de hidrocarburos partiendo de óxido de carbono e hidrógeno.

325

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de once hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 6 JUL. 1939

Alberto de Elzabura

Por Poder