

198180

198180



1951

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

4 JUN. 1951

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

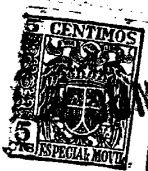
a nombre de DE DIRECTIE VAN DE STAATSMIJNEN IN LIMBURG, ac-
tuando para y en nombre del Estado de Holanda, entidad holan-
desa, establecida en 2, van der Maesenstraat, Heerlen, Holan-
da, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA CONVERSION DE MONOXI-
DO CARBONICO".

-o-

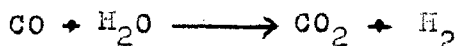
El invento se refiere a la conversión de monóxi-
do carbónico y vapor en hidrógeno y bióxido carbónico y más
en particular a la fabricación y uso de catalizadores emplea-
dos para este objeto. En esta llamada conversión CO, el mo-
nóxido carbónico y un exceso de vapor se hacen pasar colecti-
vamente sobre un catalizador, como resultado de lo cual se
forman bióxido carbónico e hidrógeno.

5



N. 1951

198180



Luego se separa el bióxido carbónico formado.

Se han propuesto ya varios catalizadores para su uso en la conversión CO. En la solicitud de patente holandesa 2513, por ejemplo, se describen los catalizadores de óxi-
do de hierro ampliamente usados. Consisten los mismos en óxido de hierro que se mezcla o no con otros óxidos metálicos, tales como el óxido crómico. En muchos casos estas adiciones determinan un considerable aumento de la actividad del catalizador. Por ejemplo, mezclas de óxidos de hierro con 5-80% de Cr_2O_3 tienen una actividad mucho más alta que el Fe_2O_3 puro. Muy favorable, tanto por la actividad como por el precio del catalizador, es la composición de 8% de Cr_2O_3 y 92% de Fe_2O_3 (J. Sec Chem Ind. Jap. 36. 282 B; 1933).

Por regla general estos catalizadores de óxido de hierro se preparan partiendo de una solución de una sal de hierro, tal como el nitrato férrico, al cual se añade una base hasta débil reacción ácida. Luego puede separarse el precipitado resultante, lavarse, secarse y moldearse. Para obtener suficiente fuerza mecánica, el catalizador moldeado se calienta luego durante algún tiempo a alta temperatura.

Si, aparte del óxido de hierro, tiene que haber presente otro óxido metálico, una sal de este metal puede añadirse a la de hierro en la cantidad deseada. Según otro método, el óxido de hierro se amasa con una solución de la sal metálica antes del moldeo. En este caso la sal debe haberse derivado de un ácido volátil.

Es un hecho bien conocido que la manera como se

198180



1951

preparan los catalizadores de óxido de hierro afecta en gran manera a su actividad. Sin embargo, como las razones de esta actividad fluctuante no son conocidas, o lo son sólo en parte, a menudo era pura casualidad llegar a obtener un buen catalizador.

Sin embargo, se sospechaba ya que la actividad era afectada por la estructura cristalina del óxido de hierro. Baudisch y Welo (Chem. Ztg., 49, 661 (1925), por ejemplo, habían probado que para ciertos procesos catalíticos la modalidad γ de Fe_2O_3 tenía una actividad mayor que la modalidad α . Es bien sabido que a la temperatura normal el Fe_2O_3 tiene dos modalidades, a saber: el romboédrico paramagnético α - Fe_2O_3 y la modalidad γ cúbica ferromagnética. A la temperatura normal esta última es metal-estable; a temperaturas más altas, por ejemplo de 300° C, la forma γ cambia irreversiblemente en la forma α .

Pero esto no ofrecía una solución de la fluctuante acción catalítica de los catalizadores usados en la conversión CO. Porque, en las condiciones de temperatura y presión que se suelen aplicar en la conversión CO, el óxido de hierro en el agente reductor sólo puede ocurrir en la forma de Fe_3O_4 . Cuando se parte de un catalizador consistente en Fe_2O_3 , esta combinación se convierte inmediatamente en Fe_3O_4 .

Ahora la solicitante ha descubierto que pueden obtenerse catalizadores de óxido de hierro para la conversión CO con una actividad muy alta y de manera enteramente reproducible, cuidando de que el óxido de hierro, cuando está en la operación de oxidación Fe_2O_3 , o pasa por ella, haya



1951

198180

crystalizado en la modalidad γ , y que e-sta modalidad debe dejarse atrás para llegar a un catalizador muy activo.

En la bibliografía se han descrito varios métodos para la preparación de γ - Fe_2O_3 . En principio todos estos métodos son adecuados para el procedimiento del invento. Pero el mejor resultado se obtiene partiendo de Fe_3O_4 que se ha precipitado de una mezcla equimolecular de una sal férrica y otra ferrosa. Bajo la acción del oxígeno atmosférico este precipitado húmedo cambia en γ - Fe_2O_3 . Secando este precipitado a 110°C , el óxido se convierte con bastante rapidez. Esto puede hacerse aún más rápidamente calentando a temperatura inferior a 330°C . En esta operación la temperatura debe aumentarse lentamente y no pasar de 330°C , pues de otro modo se forma el no deseado α - Fe_2O_3 .

Quando se parte de α - Fe_2O_3 , este producto debe primero convertirse en Fe_3O_4 calentándolo a alta temperatura en un medio reductor. A temperatura inferior a 330°C y en un medio de aire u oxígeno, este Fe_3O_4 se convierte en γ - Fe_2O_3 . Este método de preparación da resultados menos favorables que el primero. Pero por otra parte la actividad de un catalizador, que se ha menoscabado calentándolo a temperatura demasiado alta en el sistema reductor, puede aumentarse considerablemente en esta forma.

El γ - Fe_2O_3 no puede prepararse directamente de una sal férrica. Esto se debe al hecho de que el hidróxido férrico precipitado se convierte directamente en el estable α - Fe_2O_3 . A este respecto el procedimiento del invento difiere esencialmente del expuesto en la mencionada solicitud



198180

de patente holandesa 2513, en la cual resulta de varios ejemplos que el precipitado se obtiene partiendo de una sal férrica. Por consiguiente no puede derivarse de ella la idea de la solicitante.

5 Además, la solicitante ha comprobado que la adición de ciertos óxidos metálicos tales como Cr_2O_3 al catalizador tiene un efecto retardador sobre la conversión de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a elevada temperatura. Como el calentamiento a temperatura más alta es deseado para obtener granos o píldoras de catalizador de suficiente fuerza mecánica, 10 el calentamiento de los catalizadores que contienen cromo no debe realizarse antes de haber añadido el óxido crómico. La temperatura a que ha de tener lugar el calentamiento no debe elegirse más alta de lo necesario para obtener esta resistencia mecánica. 15

 Según el procedimiento de esta solicitud el Fe_3O_4 puede formarse elevando el pH de una solución equimolecular de una sal ferrosa y una férrica (con preferencia los nitratos) en tal medida que precipite el hierro. El Fe_3O_4 acuoso 20 negro microcristalino resultante se lava, filtra y seca a la temperatura de unos 110°C . Si se desea, la presencia de Cr_2O_3 en el catalizador, puede añadirse una sal de cromo a la mezcla de las sales de hierro, o el óxido de hierro seco formado puede tratarse con la cantidad deseada de una solución de sal de cromo concentrada. También para este fin 25 es preferible el nitrato de cromo. Durante la calcinación subsiguiente estas sales se descomponen.

 El cromo puede también añadirse en forma de áci-



198180

do crómico, cromato o dicromato sin que esto sea perjudicial para la actividad del catalizador. Cuando se desea añadir el cromo al óxido de hierro seco, el cromato o bicromato usado debe ser una sal amónica con el fin de evitar la adición de óxidos metálicos extraños al catalizador.

Una forma atractiva especial de realización se obtiene partiendo de una sal ferrosa y convirtiéndola parcialmente en la modalidad férrica con ayuda de bicromato potásico. La cantidad de bicromato usada para esta conversión puede seleccionarse de manera que corresponda a la cantidad definitiva de óxido crómico deseada en el catalizador.

El procedimiento se aclarará más con ayuda de algunos ejemplos.

Ejemplo I

Una solución al 20% de sulfato ferroso y férrico, que contiene cantidades equimoleculares de iones de hierro bivalentes y trivalentes, se añade con intensa agitación a una solución de carbonato sódico concentrada hasta que el pH ha bajado a 7.5. Luego la agitación continúa por algún tiempo y después se deja sedimentar el precipitado. El líquido diáfano se extrae por absorción y el precipitado se lava, filtra y seca a 110° C. En este tratamiento el Fe_3O_4 cambia a $\gamma-Fe_2O_3$.

El Fe_2O_3 seco se le añade tal cantidad de una solución de nitrato de cromo que corresponda a un contenido de cromo de 8% en el catalizador a preparar. La mezcla se amasa, seca y comprime en tabletas. Estas se calcinan en una corriente de aire durante 3 horas a temperatura inferior



198180

a 400° C.

A temperatura de 350° C y a presión normal, una mezcla de 1 parte de CO y 5 partes de vapor se hace pasar por el catalizador obtenido. A una velocidad de gas de 1200 partes de volumen por un gramo de catalizador, la conversión efectuada llegó al 94.5% de la conversión que podía esperarse según la teoría. En adelante este porcentaje se llamará "Número de actividad".

En lugar de sosa puede emplearse hidróxido sódico, la sosa puede también añadirse a la mezcla de sales ferrosas sin que la actividad del catalizador sea apreciablemente afectada. También la proporción de adición puede variar en amplios límites.

Si, en lugar de una solución de nitrato de cromo, se emplea una cantidad equimolecular de una solución de ácido crómico, el catalizador resultante puede tener un número de actividad de 95.2%.

Si, después de secarse a 110°, pero antes de la adición del nitrato de cromo, el Fe_2O_3 se calcina durante 3 horas a temperatura de 480° C y el polvo resultante se trata luego de la manera antes descrita, se obtiene un catalizador de actividad notablemente reducida (número de actividad 84.1).

Si, en lugar de una mezcla equimolecular de sulfato ferroso y férrico, se usa una solución de sulfato ferroso como material de partida, y el óxido de hierro resultante, después de seco, se calcina a 600° C durante 4 horas, realizándose las siguientes operaciones con arreglo a la



1951

198180

forma antes expuesta, se obtiene un catalizador con un número de actividad igual a 60. Calcinando a temperatura de 480° C. la actividad aumenta un tanto, ciertamente, pero los números de actividad resultaron poco reproducibles.

5

Ejemplo II

Se disuelve sulfato ferroso en agua y se acidifica con la cantidad calculada de ácido sulfúrico. Luego se añade tanto $K_2Cr_2O_7$ como corresponda al contenido definitivo de Cr_2O_3 deseado en el catalizador a preparar. Después de hervida, la solución se enfría y se añade a una solución de sosa caliente. El precipitado se separa por filtración y se seca. La masa se moldea en tabletas y se calienta lentamente a 480° C, temperatura a la cual se mantiene durante varias horas. Con un contenido de 7% de Cr_2O_3 , el catalizador tenía un número de actividad de 93.8.

15

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en HOLANDA, el 5 de Junio de 1.950, bajo el Número 153.982, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto Ley sobre Propiedad Industrial.

20

---- N O T A ----

Los puntos de invención propia y nueva que se



198180

presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, son los siguientes:

5 1º. Un procedimiento para convertir monóxido carbónico y vapor en bióxido carbónico e hidrógeno con ayuda de un catalizador que contiene óxido de hierro, caracterizado por que cuando se prepara dicho catalizador, el óxido de hierro del mismo ha pasado por la modalidad \checkmark de Fe_2O_3 .

10 2º. Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º., caracterizado por que al preparar el catalizador se usa como material de partida una mezcla casi equimolecular de una sal férrica y otra ferrosa, mezcla en la cual el óxido de hierro precipita, el precipitado se lava y seca a temperatura no superior a 110°C y luego se moldea, después de lo cual el catalizador moldeado se calienta finalmente
15 algún tiempo a temperatura no superior a 400°C .

20 3º. Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º. y 2º., caracterizado por que en uno de los periodos preparatorios, pero de todos modos antes de calentar el catalizador a temperatura más alta, se añade una solución de una sal de cromo, ácido crómico y cromato o bicromato.

25 4º. Un procedimiento según se reivindica en el punto 3º., caracterizado por que se usa una sal ferrosa y un bicromato como materiales de partida, los cuales por medio de la ebullición se convierten en una mezcla de sales ferrosas, férricas y crómicas.

5º. Un procedimiento para la conversión de monóxido carbónico.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-



1951

198180

tecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de nueve hojas y la presente, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid - 4 JUN. 1951

P. A.

Alberto de Elzabun

Por D. J. J. J.