



199115

199115

MEMORIA DESCRIPTIVA  
de una Patente de Invención por 20 años,  
a nombre de:

STEINKOHLBERGWERK RHEINPREUSSEN, resi-  
dente en Homberg/Niederrhein (Alemania),  
por "PROCEDIMIENTO PARA LA REDUCCION DE  
CATALIZADORES DE HIERRO PARA LA HIDROGE-  
NACION DE OXIDO DE CARBONO".

=====

El presente invento se refiere a un procedimiento para  
convertir en un estado muy activo los catalizadores de hierro  
para la hidrogenación del óxido de carbono.

Hasta ahora ha sido usual el tratar previamente con hidró-  
5 geno los catalizadores de hierro para la hidrogenación de óxido  
carbónico. Para esto se necesita un hidrógeno muy puro, seco y  
privado de anhídrido carbónico, el cual resulta relativamente  
costoso. Los catalizadores así obtenidos se presentan esencial-  
mente en estado metálico y tienen el inconveniente de ser muy  
10 sensibles a las variaciones de las condiciones de la síntesis.  
Tienen además tendencia a una mayor formación de metano y a la  
separación de carbono.

También es conocido el procedimiento de convertir los ca-  
talizadores de hierro en estado activo por tratamiento con óxido  
15 de carbono, por ejemplo a presión reducida, o con mezcla de hi-



drógeno y óxido de carbono, por ejemplo gases de síntesis, en las condiciones de la síntesis; pero el tratamiento con óxido de carbono puro y a baja presión es relativamente costoso y no carece de peligro, y en el tratamiento con mezclas de hidrógeno y  
20 óxido de carbono en las condiciones de la síntesis, se obtienen catalizadores con menor actividad.

Se han reducido también ya los catalizadores de hierro existentes en forma oxídica con óxido de carbono o gases que lo contienen, por ejemplo con mezclas industriales de hidrógeno y  
25 óxido de carbono o de gas inerte y óxido de carbono, con una velocidad espacial o volumétrica de más de 300, preferentemente de más de 1000 l/l de catalizador-hora a temperaturas de 180-600°, preferentemente de 200-400°, pudiéndose ajustar la elevada velocidad espacial necesaria gracias a conducir en circulación los  
30 gases de la reacción. Aquí se ha comprobado ser conveniente calentar por un lado el catalizador y por otro el gas de reacción separadamente entre sí a la temperatura necesaria para la reacción. La reducción puede ejecutarse con mezcla gaseosa de cualquier concentración en óxido de carbono. Esto, frente a la reduc-  
35 ción con hidrógeno, presenta la ventaja de que puede emplearse siempre el gas sintético previsto para la síntesis o dado el caso gas de gasógeno disponible a precio barato, para la reducción del catalizador oxídico de hierro.

Ahora bien, se ha descubierto que en la reducción con óxido  
40 de carbono o gases que lo contengan es de gran importancia hacer pasar desde el principio de la reducción el gas reductor sobre el catalizador inmediatamente con toda la velocidad espacial. Gracias a esta medida se obtienen catalizadores de mayor actividad y más larga vida. Frente al tratamiento conocido que dura  
45 días, del catalizador de hierro con gases propios de la síntesis y aplicando velocidades espaciales de 60-150 l/l de catalizador/hora, se tiene según el invento, además del aumento extraordina-



riamente elevado de la actividad, que puede apreciarse en una  
reducción de la temperatura de reacción en 20-40° y en una pro-  
50 longación consiguiente de la duración en varios meses, la venta-  
ja de abreviarse el tiempo de reducción. Empleando la circulación  
para conseguir la velocidad elevada espacial, se aprovecha mejor  
el óxido de carbono en el gas. Si no se emplea inmediatamente la  
elevada velocidad espacial, se obtienen catalizadores de menor  
55 actividad. Esto puede ya conocerse exteriormente por solo el co-  
lor de los catalizadores. Mientras que los catalizadores con la  
actividad máxima aparecen completamente negros, aquellos poseen  
un color gris.

Si un catalizador de hierro reducido con óxido de carbono  
60 o mezcla de éste exenta de hidrógeno se ha de utilizar a presión  
normal, es conveniente someterlo a un tratamiento posterior con  
hidrógeno a 250-400°.

Entre la temperatura por un lado y la velocidad espacial,  
el contenido de óxido de carbono del gas empleado y la duración  
65 de la reacción, por otro lado, existen las siguientes relaciones:

1. Al elevar la velocidad espacial se debe también elevar la tem-  
peratura.
2. Al elevar el contenido de óxido de carbono en el gas reductor,  
hay que rebajar la temperatura de reacción.
- 70 3. Al elevar la temperatura, se abrevia la duración de la reac-  
ción.

De aquí se debe sacar la conclusión que se debe trabajar  
con temperaturas lo más elevadas posible, con pequeñas concen-  
traciones de óxido de carbono en el gas reductor y con grandes  
75 velocidades espaciales, cuando se quiera lograr tiempos breves  
de reducción y consiguientemente también actividades elevadas.

Además de la ejecución de la reducción en el horno de sín-  
tesis, se puede también según el invento efectuar la reducción  
en capas de contacto muy delgadas, de una altura inferior a 1



80 metro, preferentemente de 10-50 cm, debiendo calentar de antema-  
no el gas reductor a la temperatura requerida. Velocidades espa-  
ciales de 60-150 l/l de catalizador/hora, como son usuales en la  
síntesis, no dan aquí resultado por sobrecalentarse el cataliza-  
dor a consecuencia de la transformación completa del gas con in-  
85 suficiente evacuación del calor. Pero si según el invento se em-  
plean velocidades elevadas espaciales, entonces cualquiera que  
sea el paso, el óxido de carbono del gas reductor solo se trans-  
forma en una pequeña parte, aún con temperaturas elevadas, y no  
se presenta ningún sobrecaldeo perjudicial. El gas final puede  
90 conducirse ventajosamente al servicio de la síntesis o volverse  
a emplear en la circulación.

Una ventaja técnica especial del invento debe verse en el  
hecho de que el anhídrido carbónico del gas reductor no tiene  
influjo sobre la actividad del catalizador, cosa sorprendente,  
95 cuando inmediatamente se trabaja bajo presión, de suerte que en  
este caso no se necesita lavar el gas empleado para la reducción  
para eliminar el anhídrido carbónico.

Los catalizadores de hierro reducidos por el método según  
el invento se distinguen por una actividad muy elevada, lo que  
100 permite rebajar las temperaturas de la síntesis en 20-40°. La  
duración de los mismos se eleva también desde 3-5 meses hasta  
ahora, a 6-12 meses. Llama también la atención la pequeña forma-  
ción de metano al emplear catalizadores de hierro reducidos se-  
gún el invento. Con esto se tiene la posibilidad de elevar la  
105 transformación del óxido de carbono por encima del 95 % y de em-  
plear el catalizador para todas las formas de ejecución de la  
síntesis. Además el catalizador reducido según el invento pre-  
senta mayor tendencia a realizarse la reducción de CO sobre la  
formación de agua, mayor que los catalizadores previamente tra-  
110 tados por los métodos hasta ahora conocidos. A base del hecho de  
que el catalizador reducido según el invento a penas forma me-



115 tano, se permite una transformación del óxido de carbono superior al 95 % y trabajar muy por encima de la formación de agua, con lo que puede lograrse un rendimiento de 180 a más de 190 g/Nm<sup>3</sup> de CO+H<sub>2</sub> en hidrocarburos con más de un átomo de C en la molécula.

Explicaremos más detenidamente la reducción del catalizador de hierro según el invento valiéndonos de los siguientes ejemplos:

120 Ejemplo 1:

Un catalizador de hierro, constituido por 100 partes en peso de hierro, 60 partes de óxido ferreoalcalino, 7,5 partes de cobre y 1 parte de carbonato potásico, se trata con óxido de carbono y en circulación a 260-270° en un tubo de hierro de 15 mm  
125 de luz interior. La carga es de 300 l de óxido de carbono por l de contacto y la relación de la circulación de 1:4, de suerte que la velocidad espacial es de 1500 l/l de catalizador/hora. Después de 12 horas, se conmuta el aparato para la síntesis. En servicio con gas de agua bajo una presión de 10 at. sobre la exterior y a una temperatura de 200-220° el rendimiento llega a  
130 180 g/Nm<sup>3</sup> de CO+H<sub>2</sub> en hidrocarburos con más de un átomo de carbono en la molécula.

Ejemplo 2:

Un catalizador de hierro sin vehículo o soporte, que contiene 0,2 % en peso de cobre y 0,25 % de carbonato potásico, se  
135 trata durante 6 horas en un horno de síntesis a una temperatura de 290-310° y a una velocidad espacial de 3000 l/l catalizador/hora, con gas de agua de la siguiente composición (en por cientos de volúmen): 6 % CO<sub>2</sub>, 38 % CO, 47 % H<sub>2</sub> y 9 % N<sub>2</sub>. En servicio  
140 con gas de agua a 10 at. sobre la exterior y a una temperatura de 190-215°, se obtiene un rendimiento hasta de 180 g/Nm<sup>3</sup> CO+H<sub>2</sub>.

Ejemplo 3:

Un catalizador constituido por 100 partes en peso de hierro, 50 partes de tierra fósil, 15 partes de magnesio, una par-



145 te de cobre y 2 partes de carbonato potásico se trata a 320-350°  
 en una columna de capas de 20-25 cm. y con una relación de cir-  
 culación de 1:5, esto es, con una velocidad espacial de 6000 l/l  
 catalizador/hora, durante una hora con 1000 litros normales de  
 un gas de síntesis rico en hidrógeno ( $H_2:CO=2:1$ ) por litro de  
 150 contacto. El catalizador en servicio con gas de síntesis rico en  
 hidrógeno a 10 at. sobre la exterior y una velocidad espacial de  
 600 l/l catalizador/hora transforma a 185-210° el óxido de car-  
 bono en tres fases hasta el 95-99 %, siendo la relación de con-  
 sumo del  $H_2/CO$  de 1,5-1,8. Como prácticamente no se forma metano,  
 155 se obtiene un rendimiento de 160 a 180  $g/Nm^3$   $CO+H_2$ .

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

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

- 1.- Procedimiento para la reducción de catalizadores de  
 hierro para la hidrogenación de óxido de carbono, con óxido de  
 carbono o gases que lo contienen, empleando elevadas velocidades  
 160 espaciales de más de 300, preferentemente de más de 1000 l/l ca-  
 talizador/hora, y temperaturas de 180-600°, preferentemente de  
 220-400°, caracterizado porque el gas reductor desde el comienzo  
 de la reducción se hace inmediatamente pasar sobre el catalizador  
 a reducir con toda la velocidad espacial.
- 165 2.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, ca-  
 racterizado porque al aumentar la concentración del óxido de car-  
 bono en el gas reductor, se rebaja la temperatura de reacción.
- 3.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, ca-  
 racterizado porque se eleva la temperatura al aumentar la veloci-  
 170 dad espacial.
- 4.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 3, ca-  
 racterizado porque al elevar la velocidad espacial y la tempera-  
 tura, se abrevia la duración de la reducción.



5.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 175 4, caracterizado porque el anhídrido carbónico no se elimina del gas empleado para la reducción, cuando el catalizador se ha de trabajar bajo presión inmediatamente en la síntesis de hidrocarburos.

6.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 180 5, caracterizado porque la reducción del catalizador de hierro se realiza en capas de una altura inferior a un metro, preferentemente en capas de 10-50 cm. de altura.

Esta patente recae sobre "PROCEDIMIENTO PARA LA REDUCCION DE CATALIZADORES DE HIERRO PARA LA HIDROGENACION DE OXIDO DE CARBONO", como queda descrito en la presente memoria y caracterizado en la anterior Nota.

Madrid, 8 de Agosto de 1.951.

ANTONIO FERNANDEZ PASCUAL  
A.P.