



199117

199117

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 PREPARACION  
DE CATALIZADORES DE HIERRO DESTINADOS A  
LA HIDROGENACION DE OXIDO DE CARBONO".

=====

El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de un catalizador de hierro muy activo, el cual, además de cobre y álcali, contiene también tierra fósil y terreoalcalino.

5 En la precipitación de catalizadores de hierro conteniendo tierra fósil y terreoalcalinos, ha sido hasta ahora usual de modo general incorporar la tierra fósil a la disolución de nitrato y precipitar luego el catalizador de hierro por adición de carbonato o hidróxido alcalino en tal cantidad que se obtuviese un  
10 pH de 7-8. Después de lavar, se secaba luego el contacto a 110°.

Los catalizadores de hierro así preparados no poseen en el servicio a presión normal mayor actividad ni duración que los exentos de soporte. Producen por tanto un rendimiento de unos  
15 60-70 g/Nm<sup>3</sup> CO+H<sub>2</sub> de hidrocarburos con más de un átomo de carbono en la molécula con una duración de 4 a 6 semanas.



En el servicio a una presión de 10 at. sobre la normal tampoco presentan propiedades mejores que los catalizadores de hierro exentos de soporte. Por el contrario, tienen tendencia a una más fuerte formación de metano y solo alcanzan una vida breve a consecuencia de su pequeñísima resistencia.

Ahora bien, se ha descubierto sorprendentemente que se obtiene un catalizador de hierro conteniendo tierra fósil y terreoalcalino, de una actividad y duración extraordinariamente mayores, cuando se cumplen en la preparación las siguientes condiciones:

- 25 1. La disolución de nitrato debe incorporarse en vez a la disolución de hidróxido o carbonato alcalino, en la que está suspendida la tierra fósil.
2. La cantidad de las diversas adiciones a la disolución de nitrato debe aumentarse cada vez por ejemplo en las porciones  
30 porcentuales siguientes: 5, 10, 15, 20, 25 % de la disolución total de nitrato.
3. Entre las diversas adiciones debe esperarse hasta que se termine el desprendimiento de anhídrido carbónico.
4. Después de terminada la precipitación, la papilla de contacto  
35 debe ponerse en ebullición en el espacio de 5 a 20 minutos, preferentemente de 8-12 minutos y continuar hirviéndola otros 2-7 minutos, preferentemente 3-5 minutos.
5. En la precipitación debe emplearse un exceso de álcali de 5-40 %, preferentemente de 10-30 %, referido a la cantidad de  
40 álcali necesaria para alcanzar el punto de equivalencia.
- 6.-La disolución de nitrato debe contener un exceso de 5-40 % de ácido nítrico, preferentemente de 10-25 %.
7. La concentración de las disoluciones de nitrato no debe ser inferior al 2 %, preferentemente no inferior a 5 %.
- 45 8. El contacto debe secarse a temperaturas inferiores a 80°, preferentemente inferiores a 60°.

Las medidas según el invento pueden aplicarse aislada o



conjuntamente. Cada medida aislada produce ya una mejora considerable de las propiedades del catalizador de hierro. Pero solo empleando todas las medidas según el invento, se obtiene un catalizador de actividad elevadísima.

El efecto de las medidas según el invento puede apreciarse particularmente por lo siguiente:

La disolución de carbonato o hidróxido alcalino se hace llegar normalmente a la disolución de nitrato con una mayor o menor rapidez en un chorro, eventualmente también con interrupción. Con este modo de precipitación ácida, la reproducción de las propiedades del catalizador de hierro conteniendo tierra fósil y álcali, es extraordinariamente desigual. Se obtienen en su mayor parte catalizadores de hierro de color oscuro y una dureza pequeña, los cuales en su actividad a penas se diferencian de los catalizadores hasta ahora conocidos. Solo cuando el catalizador de hierro conteniendo tierra fósil y terrecalcalino, se precipita alcalinamente, esto es se lleva la disolución de nitrato a la disolución de álcali y esto en vezes, se aumenta la seguridad de obtener catalizadores equivalentes. Pero esto solo se garantiza cuando la primera adición es pequeña y las inmediatas van siempre aumentando de suerte que la precipitación se realice con unas 5 a 7 veces. Lo esencial en esta adición en vezes, de la disolución de nitrato a la disolución de álcali, es que las diversas adiciones se efectúen rapidísimamente y después se espere hasta que se termine la formación de anhídrido carbónico.

Si se observan exactamente estas condiciones, se obtienen siempre catalizadores que se distinguen por un color claro y una dureza grande. Estas propiedades son sin embargo la condición previa para una buena actividad.

Para la reproducción de las propiedades del catalizador de hierro tiene también importancia la medida señalada en 4. Si la papilla de contacto se hace por un lado hervir demasiado rápida-

199117

8AG



80 mente, espumea muchísimo, y si por otro lado, se pone en ebullición muy lentamente, entonces no espumea casi en absoluto. En ambos casos se obtiene un catalizador de color oscuro, cuya actividad en nada se diferencia de la de uno exento de soporte. Lo mismo se ha de decir de la ebullición o cocción propiamente tal. Si  
85 por ejemplo la papilla de contacto solo se hierve un minuto, resulta ciertamente clara, pero a pesar de ello su actividad es mala. Si por el contrario, se hierve demasiado tiempo, aparece oscura y posee también poca actividad. Solamente cuando se observan los tiempos indicados, puede contarse con una buena actividad del  
90 catalizador. El catalizador de hierro precipitado observando las medidas indicadas en 1-4, sin formación previa a temperaturas de 225-235° en el servicio con gas de síntesis rico en hidrógeno y a presión normal, alcanza un rendimiento de 105-115 g/Nm<sup>3</sup> CO+H<sub>2</sub>, frente a un rendimiento hasta ahora logrado de 60-70 g/Nm<sup>3</sup> CO+H<sub>2</sub>.

95 En los ensayos para elevar la actividad del catalizador de hierro gracias a variar las condiciones de la precipitación, se descubrieron las medidas señaladas en 5-8. En la literatura nada puede encontrarse referente al empleo de un exceso de ácido nítrico. Respecto al empleo de un exceso de álcali solo es conocido el  
100 emplear tanto álcali que la disolución precipitada tenga un pH de 8. De aquí no podía en forma alguna deducirse la medida según el invento, pues en ésta se pasa de modo muy considerable del punto de equivalencias. El secado del catalizador de hierro se ha efectuado hasta ahora casi exclusivamente a 110° y en las publicaciones  
105 relacionadas con esto no se puede encontrar ninguna referencia a la ventaja de realizar el secado a temperatura más profunda.

Aplicando adicionalmente las medidas señaladas en 5-8 se obtienen catalizadores de actividad hasta ahora desconocida. En el servicio con gas de síntesis rico en hidrógeno transforman o  
110 elaboran a la presión normal el óxido de carbono a 185-225° hasta en el 90 %. Su duración se eleva a 7-8 meses y el rendimiento,



según las condiciones de servicio, llega a  $120-160 \text{ g/Nm}^3 \text{ CO}+\text{H}_2$ .

El catalizador de hierro precipitado según el invento no solo puede trabajar a presión normal gas de síntesis rico en hidrógeno, sino también gas de agua a  $205-235^\circ$  con un rendimiento de  $135-165 \text{ g/Nm}^3 \text{ CO}+\text{H}_2$ , obteniéndose según la alcalinización 25-50 % de hidrocarburos con punto de ebullición superior a  $320^\circ$ .

También es posible adoptar con éxito este catalizador de hierro en las instalaciones existentes Fischer-Tropsch para catalizadores de cobalto. El rendimiento ponderal sin medios adicionales de servicio es solo ciertamente el 90 % del del contacto de cobalto, pero en valor lo supera en 20-60 %.

En el servicio del catalizador de hierro preparado según el invento a una presión de 10-50 at. sobre la exterior, la temperatura de reacción con  $190-220^\circ$  es  $20-30^\circ$  más baja que hasta ahora. Los productos de bajo punto de ebullición se distinguen por su elevado contenido en olefinas, mientras los de punto de ebullición elevado, están fuertemente saturados.

Para explicar las medidas según el invento, aduciremos el siguiente ejemplo:

100 partes de hierro, 10 partes de cobre y 15 partes de magnesio en forma de una disolución de nitrato al 6 % a la temperatura del local, que contiene un exceso de 12 % de ácido nítrico, se agrega en 6 porciones de 6, 12, 15, 19, 22 y 26 % a una disolución de carbonato sódico al 14 %, la cual contiene 16 % de carbonato más de la cantidad equivalente, y en la que se han suspendido 50 partes de tierra fósil. Entre las diversas adiciones se espera a que termine el desprendimiento de anhídrido carbónico. Luego la papilla de contacto se pone en ebullición en el espacio de 9 minutos y se sigue hirviendo otros 3 minutos. Después de separar por filtración y lavar, el precipitado se alcaliniza con 2 % de carbonato potásico y se seca a  $50^\circ$ .

El catalizador así preparado, sin reducción previa, a pre-





175 ción de nitrato y en las adiciones sucesivas en porciones de di-  
solución de nitrato, cuya cantidad se aumenta progresivamente,  
se espera entre las diversas porciones a que se termine el des-  
prendimiento momentáneo de anhídrido carbónico, y después de la  
precipitación, la papilla de contacto se pone en ebullición en  
el espacio de 5-20 minutos, preferentemente de 8-12 minutos, y  
180 se sigue hirviendo otros 2-7 minutos, preferentemente durante 3-5  
minutos.

2.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, ca-  
racterizado porque en la precipitación se emplea un exceso de  
5-40 % de álcali, preferentemente de 10-30 % sobre la cantidad  
185 de álcali necesaria para alcanzar el punto de equivalencia.

3.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a  
2, caracterizado porque la disolución de nitrato contiene un ex-  
ceso de 5-40 % de ácido nítrico, preferentemente de 10-20 %.

4.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a  
190 3, caracterizado porque la concentración de la disolución de ni-  
trato no es inferior al 2 %, preferentemente no es inferior al  
5 %.

5.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a  
4, caracterizado porque el contacto precipitado se seca a tempe-  
195 raturas inferiores a 80º, preferentemente por bajo de 60º.

Esta patente recae sobre "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION  
DE CATALIZADORES DE HIERRO DESTINADOS A LA HIDROGENACION DE OXIDO  
DE CARBONO", como queda descrito en la presente memoria y carac-  
terizado en la anterior Nota.

Madrid, 8 de Agosto de 1.951.

ANTONIO FERNANDEZ PASCUAL  
A.P.