

201434



EN LA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

201434

MEMORIA DESCRIPTIVA  
DE LA  
PATENTE DE INVENCION

que por 20 años, para España y sus Posesiones, se solicita a favor de las firmas RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT y LURGI GESELLSCHAFT FUR WARMETECHNIK m.b.H, ambas de nacionalidad alemana, domiciliadas en OBERHAUSEN-HOLTEN (ALEMANIA) y en FRANKFURT a.M. HEDDERNHEIM (ALEMANIA), respectivamente, por: PROCEDIMIENTO PARA EL AUMENTO DE LA CONSISTENCIA DE LOS CATALIZADORES DE PRECIPITACION QUE CONTIENEN HIERRO PARA LA HIDROGENACION DEL OXIDO DE CARBONO.-

-Memoria descriptiva-

5 Para la realización de la hidrogenación catalítica del óxido de carbono con hidrógeno por medios catalíticos se emplea, como es sabido, catalizadores de hierro de muy diferentes tipos y de distinta construcción, p.ej. catalizadores de fundición, catalizadores de concreción o catalizadores de precipitación. Los catalizadores de fundición se obtienen por la fundición oxidante de polvo de hierro, la siguiente trituration y cribadura de la torta y la siguiente reducción del grano, masa-base, obtenido por el procedimiento anteriormente indicado, rea-



10 lizándose la reducción en cuestión en una corriente de hidró-  
geno; en los casos dados procederá a la reducción una impreg-  
nación alcalina. Para la obtención de los catalizadores de  
hierro de concreción hay hasta hoy solamente un procedimiento  
que consiste en la aglutinación del polvo de hierro; también  
15 en este caso procederá de vez en cuando, según oportunidad, a  
la reducción una impregnación alcalina. Se triturrará la masa  
concrecionada, reduciéndola por fin por medio de una corriente  
de hidrógeno.

Para la elaboración de catalizadores de precipi-  
20 tación se empleó por regla general sales de hierro solubles en  
agua; así con preferencia el nitrato de hierro. Se ha propues-  
to también el empleo de percloruro de hierro, persulfato de hie-  
rro, así como también sales de hierro de ácidos orgánicos o mez-  
clas de éstas combinaciones. La precipitación de estos sales de  
25 hierro, solubles en agua, se realiza también en presencia de  
promotores como p. ej. en presencia de cromo, cobre, calcio,  
bario, plata, titanio y otros con combinaciones que reaccionan  
alcalino. También se conoce y se usa como medios eficaces de  
precipitación los hidróxidos alcalinos, carbonatos, el amoniaco  
30 y sus combinaciones. Por los procedimientos conocidos se obtie-  
ne una torta del catalizador húmeda que se filtra por aspiración,  
lavándola a continuación y finalmente, si hay necesidad, impreg-  
nándola con alcali; la masa que se obtiene por el procedimiento  
anteriormente indicado se proveerá por medios conocidos y ade-  
35 cuados de tal forma exterior, que se anule, en los límites po-  
sibles, su deformación y desgaste por rozamientos y estregamien-  
tos. Este producto, base de la ulterior reacción, moldeado conve-  
nientemente, se secará por fin a una temperatura de aproximada-  
mente 100°.

40

Antes que se usen los catalizadores de precipita-



ción para la hidrogenación catalítica del óxido de carbono son sometidos a un tratamiento previo con gases reductores empleando temperaturas entre los 100° y 350°, aplicando en el mencionado procedimiento distintas velocidades de la corriente.

45 Los catalizadores de precipitación tienen, a pesar de su reconocida y excelente actividad, a menudo la gran desventaja, que se desprenden de ellos durante la reducción astillas y polvo, lo que no ocurre por cierto con los catalizadores de fundición y los catalizadores de concreción, no pudiéndose evitar  
50 susodichos perjuicios con los procedimientos conocidos hasta hoy. La eliminación de estas substancias perniciosas hace muchas dificultades al haberse acabado la reducción, pues el catalizador de esta clase es muy pirofórico y tiene también gran sensibilidad atmosférica, sufriendo bajo las influencias del aire. En el caso  
55 de una reducción o de un tratamiento preliminar del catalizador se presentan en el mismo horno de contacto muy considerables desventajas, pues en el caso susodicho, al emplear catalizadores de precipitación pueden presentarse obstrucciones y obstrucciones, causadas por las ya mencionadas astillas y partículas desprendidas;  
60 este hecho produce grandes dificultades durante la propia síntesis e impide la evacuación perfecta del horno de la síntesis.

Después de muchísimos ensayos se pudo demostrar que se aumenta considerablemente la consistencia de los granos del catalizador de precipitación que contienen hierro, por el hecho  
65 de que se adiciona a la porción precipitada del catalizador unos polvos de hierro que fueron obtenidos con anterioridad por medios mecánicos, químicos y físicos.

Estos polvos, empleados por cierto también en otros procesos metalúrgicos, deben tener un grueso de grano de 10- 250  $\mu$   
70 lo más conveniente es un tamaño entre los 40 y 80  $\mu$ . Es necesario y esencial, que los granos en cuestión muestren en el microscopio



una estructura muy irregular, pues de este modo aumenta considerablemente la consistencia y solidez del catalizador. Los polvos de hierro se emplearan muy ventajosamente en forma de polvos nítidos y puros. Pero no hay ningún inconveniente, que se emplee polvos de hierro que contienen ya adicionados unos de los llamados promotores o activadores, como p.ej. cromo, manganeso, titanio, wolframio, alcalis o álcali terroso.

Los catalizadores, que nos ocupan en el presente invento objeto de la patente en cuestión cuyo registro se solicita, se fabricará de la manera siguiente; se prepara la solución-base según los métodos conocidos y tradicionales; a continuación se quita y se deja salir de la mencionada base una cantidad de sal de hierro cuyo volumen es equivalente al volumen y la cantidad de polvo de hierro que se quiere adicionar. Después se precipita de las ya mencionadas sales según el estado actual de la técnica p.ej. en temperaturas entre los 50 - 100°, empleando disoluciones de hidróxido alcalina o disoluciones de carbonato. Una vez concluida la precipitación se introduce acto seguido por agitación la prevista y determinada cantidad de polvo de hierro en la masa que forma el catalizador y que ya es resultado de una precipitación; para la adición del polvo de hierro se empleará con muy buen éxito un agitador intensivo, pues de esta manera se consigue en poco tiempo una mezcla fina e íntima del mencionado polvo con el catalizador precipitado. La cantidad de hierro que se adiciona en la forma de polvo, puede ascender hasta 75%, pero los ensayos han demostrado, que se consigue una acción óptima, si el volumen del polvo de hierro, respectivamente su cantidad, suman el 25-50% de la totalidad del contenido de hierro en la masa.

Una vez concluida la precipitación sigue la ulterior elaboración de la masa según los métodos conocidos y tradicionales v.gr. uno o dos lavados y en casos de necesidad también una im-



201434

preganación correspondiente a la composición prevista del catali-  
zador. Según los fines industriales a los cuales se destinará el  
105 catalizador, convendrá en determinados casos a parte de un lavado  
otro o más parciales; con la modelación de la forma exterior de  
la masa termina esta fase de trabajo. En numerosos ensayos se  
pudo comprobar, que se obtiene ya después del secado el llamado  
110 catalizador en pedazos cuya consistencia y solidez supera consi-  
derablemente, en especial después de la reducción, la de los cono-  
cidos catalizadores de precipitación de tipo corriente, a decir  
a los catalizadores a los cuales no se ha adicionado ningún polvo  
de hierro.

El procedimiento en cuestión objeto de la presente  
115 patente cuyo registro se solicita es apropiado tanto para los ca-  
talizadores destinados a la hidrogenación del óxido de carbono  
que forman con preferencia hidrocarburos, como también para la  
obtención de productos resultantes de la síntesis que contienen  
con preferencia combinaciones oxigenadas, así p.ej. el alcohol y  
120 el ester. Para la realización de la síntesis bajo preferida for-  
mación de hidrocarburos se puede emplear según el invento en  
cuestión por una parte catalizadores antes de todo hidrocarburos  
de mayor concentración molecular, pudiéndose obtener por otra  
parte también durante la hidrogenación del óxido de carbono cata-  
125 lizadores para la preferida formación de hidrocarburos de un  
bajo contenido molecular.

Los catalizadores objeto de la presente patente pue-  
den ser utilizados con grandes ventajas también para la realiza-  
ción de una síntesis adicionado el gas de la síntesis cierta  
130 cantidad de gas de amoniaco o aminas orgánicas.

La reducción o el tratamiento preliminar de los  
catalizadores objeto del invento en cuestión se efectúa según los  
métodos conocidos de tal manera, que se emplea con este fin gases  
reducientes, p.ej. hidrógeno, óxido de carbono u otras mezclas



135 de la misma índole. Las temperaturas de reducción se encuentran  
entre los 100 - 400°; los mejores resultados fueron obtenidos  
con temperaturas desde los 200 - 350°. Muy ventajoso es tam-  
bién el empleo de grandes velocidades del gas durante la reduc-  
ción, así aproximadamente desde 50 - 150 m/seg, pues en este caso  
140 se realiza también la reducción en las capas de una altura de un  
metro y de más metros.

Los catalizadores pueden ser empleados con una presi-  
sión normal, pero es muy conveniente realizar la catalisis con  
una sobrepresión entre los 5 y 100 at; los mejores resultados  
145 se han obtenido con una presión entre 1 - 40 at. durante la  
síntesis. Los límites para la carga de gas son muy amplios y  
variables y dependen del fin y el objeto de la síntesis; así  
puede variar entre 10 y 1000 vol/vol. catalizador/hora; la  
fórmula mas apropiada está entre 100 - 500 vol/vol. cataliza-  
150 dor/hora. La síntesis es realizable tanto en forma abierta como  
también en forma cerrada, en el último caso se empleará el gas  
de refujo : gas de la síntesis = 0,5-10:1; los mejores resulta-  
dos se han obtenidos con una proporción de 1 - 4 : 1.

La síntesis puede verificarse en un solo proceso  
155 o también gradualmente, pudiéndose lavar después de cada gase  
de la síntesis con CO<sub>2</sub>. Como gases de reacción pueden ser usa-  
das tanto el hidrógeno como también gases ricos en CO. Aconse-  
jable es la proporción CO: H<sub>2</sub> de aproximadamente 1 : 1 hasta  
1 : 2.

160 Ensayo: I.-

Se disuelve nitrato de hierro en agua y se precipita a la  
temperatura de ebullición con una disolución acuosa de sosa  
de tal manera, que se obtenga durante y después de la precipi-  
tación un valor p<sub>H</sub> de 7. Después de haber hecho el cálculo exacto  
165 acerca de la cantidad total del hierro existente, se adiciona  
acto seguido por medio de un turbo - agitador la misma cantidad



de un polvo de hierro que se conoce en el mercado con el nombre "HAMETAG EISENPULVER" y que tiene un tamaño del grano de aproximadamente 20 - 60  $\mu$ . A continuación se filtra la masa, lavándola después repetidamente para librarla del alcalí de la precipitación; para dicho lavado se utiliza agua de condensación muy caliente. Sigue después una impregnación con silicato de potasio; hay que verificarla de tal manera, que se quede con relación a la totalidad del hierro en la masa de contacto: 3%  $K_2O$  y 7,6%  $SiO_2$ .

170

175

180

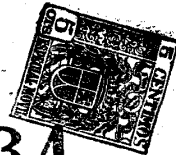
185

190

Prosigue la fase del secado; durante de 24 horas se seca la masa de contacto en una temperatura de 105°. Sigue la trituración de la masa seca, desmenuzándola en partes muy pequeñas, cribando acto seguido el resultado de tal manera, que se obtiene para la ulterior elaboración granos de un tamaño desde 2-4 mm. Esta masa se introduce en un horno de síntesis, en donde es reducida en una temperatura progresiva entre 200 y 300° durante 4 horas con hidrógeno (gas de agua), utilizando una velocidad de la corriente de 1,2;/seg. Por fin se coloca la masa de contacto en su correspondiente aparato, poniéndola en servicio. Durante el proceso químico se utiliza una presión de síntesis de 20 at., y una temperatura de 246°; en el ensayo que se ha descrito en los párrafos anteriores había una carga de gas de 100 l gas / 1 catalizador/hora. Se logró una transformación del 68%  $CO + H_2$ , obteniéndose aproximadamente 6 vol-% metano con relación al  $CO + H_2$  que entró en la reacción.

Una vez terminado el primer ensayo se utilizó el mismo catalizador para un nuevo ensayo, aplicando para la síntesis la doble cantidad de hidrógeno (gas de agua) con relación a la cantidad que se empleó para el primer ensayo. La temperatura estaba cerca de los 264°; se logró una transformación de  $CO + H_2 = 65%$ , obteniéndose 7% metano. En el primer caso se trabajaba también en forma cerrada y se obtuvo la misma transformación con

195



201434

temperaturas que eran unos 10° mas bajas. La formación de metano retrocedió a 4,5. - También en el segundo ensayo se trabajaba en forma cerrada, proporción gas de la síntesis : gas de reflujo = 1 : 3 : se obtuvo la misma transformación con temperaturas que eran unos 12° mas bajas; la formación de metano era aproximadamente 6.

Ensayo: II.-

Para este ensayo se empleó el mismo catalizador como en el ensayo I; este catalizador no fué reducido en el horno corriente, sino en un aparato especial destinado a la reducción, empleándose a los 280° una mezcla de  $H_2$  y  $N_2$  y una velocidad lineal de gas de 1,2 m/seg A los 20 at. sobrepresión de síntesis, existiendo una carga de gas de 100 l gas / l catalizador / hora / se obtuvo con hidrógeno (gas de agua) en una temperatura de 248° una transformación de CO +  $H_2$  de 64 % y se formó metano en la cantidad 7.

Ensayo: III.-

100 partes de hierro y 20 partes de cobre fueron precipitados en forma de sus nitratos de una disolución en ebullición y acuosa utilizando para dicho fin una disolución de sosa en ebullición; el valor  $pH$  de la disolución era aproximadamente 9,1. Acto seguido se introdujo en la masa-base ya precipitada 100 partes de polvo de hierro cuyo tamaño de grano estaba entre 40-60  $\mu$  ; la adición del polvo de hierro se efectuó por agitación muy viva; seguía la filtración caliente y el lavado de la masa precipitada con el agua caliente de condensación; se impregnó el resultado del procedimiento anterior con  $K_2CO_3$  de tal modo, que a 100 partes del hierro total correspondían 10 partes de  $K_2O$ . La masa de contacto se modeló en una prensa-molde, dándole la forma de los hilos de un diámetro de 3,5 mm; estos hilos se se secó durante 24 horas en una temperatura de 110°. La reducción



del catalizador se efectuó en un aparato de reducción en una temperatura de 300° con una mezcla de  $H_2O_2$  y una velocidad lineal del gas de 1,3 m/seg.; la reducción duró una hora, obteniéndose por fin el 72% del hierro existente en forma metálica. Se colocó este mismo catalizador en un horno de síntesis; cuando empezó a funcionar había una presión de 30 at. y una carga de gas de 1 : 1000: para la síntesis se empleó hidrógeno (gas de agua). En una temperatura de reacción de 195° se obtuvo una transformación de 62%; el valor del metano estaba cerca de 7. El producto de la reacción contenía además aproximadamente el 20% de éster, 27% de alcoholes y 3% de aldehidos.

Después de haber concluido el ensayo anterior, se cargó el catalizador con la doble cantidad de agua y observando una temperatura durante de la síntesis de 215°. Se obtuvo una transformación de  $CO + H_2$  del 57%. En el producto de reacción se hallaron 23% de ésteres, 25% de alcoholes y aproximadamente 3% de aldehidos.

#### 245 Ensayo: IV.-

Se agregó rápidamente una disolución de ebullición, que contenía 40g hierro y 2g cobre así como también 4 g de cal en forma de sus nitratos, a una disolución en ebullición de sosa, que contenía 92 g sosa anhidrica por litro; una vez terminada y concluida la precipitación, se encontró el valor pH en 7,1. Acto seguido se introdujo por agitación íntima un polvo de hierro obtenido técnicamente cuyos granos tenían un tamaño de 20 - 60  $\mu$ ; la cantidad del polvo introducido sumaba el 40% de la cantidad total del hierro existente. Se lavó la masa de contacto fangosa con el agua caliente de condensación y se quedó un resto de alcali de aproximadamente 0,5; la cantidad indicada se cuenta en forma de  $K_2O$  y en relación a la cantidad total del hierro existente.

Se mezcló íntimamente por medio de un tubo-agitador 10 kg. de esta



masa de contacto, que tenía un contenido de Fe de aproximadamente  
260 25%, con 10 litros de agua condensada con una temperatura de 50°;  
a esta masa se adicionó silicato de potasio, que contenía aproxi-  
madamente 8%  $K_2O$  y 20%  $SiO_2$ ; la proporción era: 100 partes de peso  
de hierro : 25 parte de peso de ácido silícico. Acto seguido se  
fijó con ácido nítrico al 50% el valor  $p_H$  con 7,1; la filtración  
265 se efectuó después de un calentamiento a los 80°. Después de un  
secado breve se transformó la masa en una prensa en hilos; el pro-  
ducto del moldeo se secó definitivamente durante 24 horas a los  
105°

La reducción se efectuó con una velocidad lineal del gas de 1,5 m  
270 y una temperatura de 310° durante 90 minutos.

Con una carga de gas de 200 litros de hidrógeno (gas de agua)  
por litro, catalizador y hora, con una presión de 30at. y una  
temperatura de 265° se obtuvo una transformación de 63% del  
 $CO + H_2$ ; la formación de metano mostró el valor 5.

- REIVINDICACIONES -

275 Se reivindica como de la propia y nueva invención la propiedad  
y explotación exclusivas de:

1) Procedimiento para el aumento de la consistencia de los cata-  
lizadores de precipitación que contienen hierro para la hidroge-  
nación del óxido de carbono, caracterizado por el hecho de que se  
280 realiza la catalisis a presión normal y sobrepresión, adicionán-  
dose al catalizador unos polvos de hierro, obtenidos con anterio-  
ridad por medios mecánicos, químicos o físicos.

2) Procedimiento para el aumento de la consistencia de los cata-  
lizadores de precipitación que contienen hierro para la hidroge-  
nación del óxido de carbono, según reivindicación 1, caracterizado  
285 por el hecho de que se adicionan polvos de hierro en una cantidad  
que corresponde al 80%, el óptimo está entre 25 - 50% de la to-  
talidad de hierro que existe en el catalizador.

201434



- 290 3) Procedimiento para el aumento de la consistencia de los catalizadores de precipitación que contienen hierro para la hidrogenación del óxido de carbono, según reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que el polvo de hierro adicionado consiste de granos finos cuyo tamaño está entre 10 - 250  $\mu$  ; el óptimo está entre 40 - 80  $\mu$  .
- 295 4) Procedimiento para el aumento de la consistencia de los catalizadores de precipitación que contienen hierro para la hidrogenación del óxido de carbono, según reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que los polvos de hierro adicionados contienen promotores, p.ej. cromo, manganeso, titanio, wolframio así
- 300 como álcalis o álcali terroso.
- 5) Procedimiento para el aumento de la consistencia de los catalizadores de precipitación que contienen hierro para la hidrogenación del óxido de carbono, según reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que se adiciona el polvo de hierro a
- 305 las masas de contacto de precipitación que originan en la hidrogenación del óxido de carbono con preferencia la formación de carburo de hidrógeno.
- 6) Procedimiento para el aumento de la consistencia de los catalizadores de precipitación que contienen hierro para la hidrogenación del óxido de carbono, según reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que se adiciona el polvo de hierro a las
- 310 masas de contacto de precipitación que originan en la hidrogenación del óxido de carbono con preferencia la formación de hidrocarburos que hierven por debajo de 200°.
- 315 7) Procedimiento para el aumento de la consistencia de los catalizadores de precipitación que contienen hierro para la hidrogenación del óxido de carbono, según reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por el hecho de que se adiciona el polvo de hierro a las masas de contacto de precipitación que originan en la hidrogenación



320 del óxido de carbono con preferencia la formación de hidrocarburos  
que hierven por encima de 200°.

8) Procedimiento para el aumento de la consistencia de los cata-  
lizadores de precipitación que contienen hierro para la hidroge-  
nación del óxido de carbono, según reivindicaciones 1 a 7, caracte-  
325 rizado por el hecho de que se adiciona el polvo de hierro a las  
masas de contacto de precipitación que originan en la hidrogena-  
ción del óxido de carbono con preferencia la formación de produc-  
tos oxigenados.

9) Procedimiento para el aumento de la consistencia de los catali-  
330 zadores de precipitación que contienen hierro para la hidrogena-  
ción del óxido de carbono, según reivindicaciones 1 a 8, caracte-  
rizado por el hecho de que se adiciona el polvo de hierro a las ma-  
sas de contacto de precipitación que se puede utilizar en la hidro-  
genación del óxido del carbono como gas para la síntesis, después  
335 de haber adicionado a la masa en cuestión amoníaco o aminas orgá-  
nicas.

10) Procedimiento para el aumento de la consistencia de los cata-  
lizadores de precipitación, según reivindicaciones 1 a 9, caracte-  
rizado por el hecho de consistir esencialmente en: PROCEDIMIENTO  
PARA EL AUMENTO DE LA CONSISTENCIA DE LOS CATALIZADORES QUE CON-  
TIENEN HIERRO PARA LA HIDROGENACION DEL OXIDO DE CARBONO.-

Consta la presente memoria de doce hojas numeradas  
y mecanografiadas en una sola cara.

SEVILLA, 7 de enero de 1952.-

RODOLFO DE LA TORRE

D. E.