

203309

- 3 MAY.



203309

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE LA

PATENTE DE INTRODUCCION

que por 10 años, para España y sus Posesiones se solicita a favor de la firma RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionalidad alemana, domiciliada en OBERHAUSEN-HOLTEN (Alemania), por: "PROCEDIMIENTO PARA LA HIDROGENACION DEL OXIDO DE CARBONO MEDIANTE EL CUAL SE DISMINUYE LA FORMACION DE METANO Y DE HIDROCARBUROS DE ALTO PESO MOLECULAR".-

-o-o-o-o-o-o-o-

Para la hidrogenacion del óxido de carbono que se realiza a presiones del ambiente, la llamada síntesis de presión normal, se emplea como es sabido catalizadores de hierro que contienen aparte del hierro, también pequeñas cantidades de cobre y de vez en cuando promotores adecuados para los fines previstos, como p.ej. calcio o cinc. Tales catalizadores de hierro contienen siempre algunas cantidades de álcali, p.ej. sosa, hidróxido sódico, hidróxido potásico



o carbonato potásico.

10 El álcali existente en el catalizador es de suma importancia para la síntesis; el contenido alcalino se calcula por regla general en forma de K_2O . Al emplearse pequeñas cantidades de álcali, p.ej. 0,5 - 1 % K_2O con relación al contenido total de hierro (Fe), se obtiene en los productos de la síntesis muy pocos hidrocarburos de alto peso molecular, pero se forman considerables cantidades de metano. Si se aumenta el contenido alcalino desde los 5 a los 10 % K_2O , entonces aumenta también la formación de los hidrocarburos de alto peso molecular, obteniéndose simultaneamente menos metano. Hay que anotar, que los catalizadores que se describió en los párrafos anteriores, se cubren durante la síntesis rápidamente con parafina, hecho que influye desventajosamente su actividad, teniéndose que cambiar los catalizadores en breves intervalos lo que significa para la industria un gasto innecesario.

20 En la hidrogenación catalítica del óxido de carbono interesa en determinados casos previstos la obtención de un producto que contiene pocas cantidades de hidrocarburos de alto peso molecular. Este fin se logra fácilmente, si se trabaja con presiones del ambiente o pequeñas sobrepresiones, empleándose para la hidrogenación en cuestión unos catalizadores impregnados con sales alcalinas de marcado carácter ácido, como p.ej. sales potásicas, prescindiendo en la preparación de los catalizadores del hidróxido alcalino o del carbonato alcalino. Los mejores resultados se obtuvo con catalizadores impregnados con silicato alcalino, fosfato alcalino primario y / o borato alcalino primario. Fosfatos secundarios no se prestan para esta clase de síntesis, pues no se destaca suficientemente fuerte el



40

componente ácido en cuya consecuencia aumentan en la hidrogenación con tales catalizadores en los productos de la síntesis los componentes de hidrocarburos de alto peso molecular.

45

Si se efectúa la impregnación del catalizador con silicato alcalino, entonces se propone como proporción óptima para la mezcla K_2O / SiO_2 los valores entre 1:3 y 1:6, habiéndose podido comprobar, que al aumentar el componente silicato disminuyó considerablemente la actividad del catalizador. Al aumentar el componente alcalino de tal manera, que a una parte K_2O corresponden menos que tres partes SiO_2 , entonces aumenta en alto grado la formación parafina.

50

55

Los contactos de hierro que son objeto del presente invento causan a pesar de condiciones fuertes en la síntesis, p.ej. hidrogenando grandes cantidades mediante el empleo de altas temperaturas de reacción, una formación muy reducida de parafina, obteniéndose, no obstante de las mencionadas condiciones, entre los productos de la síntesis muy poco metano; condiciones de trabajo algo más suavizadas no alteran la formación de parafina en sentido desventajoso para la síntesis, habiéndose comprobado, que en tales casos disminuye considerablemente entre los productos de la síntesis el metano.

60

65

Para conseguir un rendimiento muy satisfactorio en hidrocarburos de bajo punto de ebullición cuyas moléculas tienen un tamaño que oscila entre C_5 y C_{12} , hay que reducir los contactos, preparados y empleados según indicaciones anteriores, con hidrógeno en temperaturas proporcionalmente bajas y empleándose para el flujo del gas grandes velocidades. Las temperaturas de reducción oscilarán entre

70



los 120--250° C. La velocidad del flujo del gas será 1,0 -
1,5 m/seg.- Al alterarse susodichas condiciones optimas
para la reducción se obtiene catalizadores que poseen una
actividad disminuida o catalizadores que causan un aumento
de la formación de metano. Si se realiza la reducción del
catalizador con gas de agua y no con hidrogeno, entonces
aumenta nuevamente la formación de hidrocarburos de alto
peso molecular.

Los catalizadores objeto de la presente patente
se prepara sin materias soportes, pudiendose adicionar a
la masa de contacto destinada a la formación del cataliza-
dor unicamente muy reducidas cantidades de materiales pro-
cedentes de tierras de infusorios o semejantes.

Ensayo:

Se preparó una masa de contacto que se compone
de 100 partes de hierro y 5 partes de cobre; a continuación
se precipitó caliente de las disoluciones de los correspon-
dientes nitratos por medio de una disolución de sosa. Des-
pués de la precipitación se filtró la disolución madre, la-
vando la tortilla residual con agua de condensación para
eliminar y disminuir el álcali existente hasta un resto
minimo de aproximadamente 0,8 % K_2O . Acto seguido se impreg-
nó la tortilla residual humeda con una disolución de silica-
to la cual contenia por cada parte K_2O aproximadamente 3
partes SiO_2 . Después de esta impregnación habia en la masa
del catalizador aún humeda 25 % SiO_2 , calculado con relación
a la totalidad del hierro existente. El álcali sobrante se
eliminó por medio de un lavado y una anterior neutralización
con ácido nítrico diluido y una ulterior filtración. Como
resultado se quedó una proporción K_2O/SiO_2 de 1:5.

Una vez terminadas las susodichas operaciones se
secó la masa del catalizador durante 24 horas a los 110° C.,

203309

- 5 -

- 3 M



desmenuzando los granos de la masa seca, dejándola pasar por un tamiz para obtener granos de un tamaño de 1 a 3 mm.

105

La siguiente reducción se efectuó con hidrogeno a los 225° C. durante 60 minutos con una velocidad del flujo del gas de 1,2 m/seg.- El catalizador producido según las indicaciones anteriores contenia un valor de reducción de 30 % de hierro libre.

110

El contacto se introdujo en el horno para la síntesis del gas de agua de tal manera, que cada parte del catalizador admitia por hora 100 partes de gas de agua en una temperatura de 220°C. En esta síntesis se consiguió una transformación de $\text{CO} + \text{H}_2$ de 72 - 74 %, lo que corresponde a una transformación del óxido de carbono de 95 a 98 %.

115

Se obtuvo el 7 a 8 % de metano con relación a la transformación total. La proporción del consumo CO/H_2 correspondia aproximadamente a 1:0,7. El rendimiento por Nm^3 de gas ideal eran 142 gramos productos de síntesis sin metano.

120

Se hizo ensayos con catalizadores de hierro que no fueron impregnados con silicato como lo propone el presente invento, sino con KOH, obteniendose en las primeras operaciones un rendimiento de 138 gramos por Nm^3 gas ideal. A causa del álcali libre disminuyó el rendimiento obtenido en el primer día proporcionalmente hasta 47 % en el tercer día, teniéndose que extraer a continuación el catalizador para cambiarlo con un otro con plena actividad.

125

Al impregnarse el catalizador objeto de la presente patente de tal manera, que contenia solamente 1 % álcali, calculado como K_2O , en la misma proporción $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, entonces se obtuvo el 14 % de metano en la masa transformada. El rendimiento disminuyó hasta 130 gramos en el producto de la síntesis por Nm^3 gas ideal. Este rendimiento se pudo ob-

130



135 servar durante las primeras operaciones; después de poco tiempo aumentó la formación de metano hasta 15 a 20 %, disminuyendo el rendimiento a 120 gramos por Nm³ gas ideal.

140 Si se impregnó el catalizador de tal manera, que había una proporción K₂O/SiO₂ que era igual a 1:3, entonces se obtuvo en la síntesis grandes cantidades de hidrocarburos de alto peso molecular. Había que cambiar después de poco tiempo el catalizador, pues era cubierto completamente con parafina.

145 Al reducir la masa del catalizador que es objeto de la presente patente, con gas de agua y no con hidrogeno, entonces aumentó también la formación de parafina. El catalizador mismo duró menos tiempo que un catalizador reducido con hidrogeno.

150 Al aumentarse las cantidades SiO₂ indicadas, se obtuvo catalizadores con una actividad muy pequeña, retrocediendo la masa transformada el 60 - 63 %.

-REIVINDICACIONES-

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

155 1-. Procedimiento para la hidrogenación del óxido de carbono mediante el cual se disminuye la formación de metano y de hidrocarburos de alto peso molecular, caracterizado por el hecho de que se hidrogena con catalizadores de hierro que contienen promotores de tipos conocidos, en una presión normal o poco aumentada, habiéndose impregnado con anterioridad el catalizador con sales alcalinas de marcado carácter ácido.

160 2-. Procedimiento para la hidrogenación del óxido de carbono mediante el cual se disminuye la formación de metano y



203309

165

de hidrocarburos de alto peso molecular, según reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se impregna los catalizadores de hierro con silicato alcalino, fosfato alcalino primario y / o borato alcalino primario.

170

3-. Procedimiento para la hidrogenación del óxido de carbono mediante el cual se disminuye la formación de metano y de hidrocarburos de alto peso molecular, según reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que la proporción K_2O/SiO_2 para la impregnación del catalizador está entre 1:3 hasta cerca de 1:6.

175

4-. Procedimiento para la hidrogenación del óxido de carbono mediante el cual se disminuye la formación de metano y de hidrocarburos de alto peso molecular, según reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que se reduce los contactos con hidrogeno en temperaturas relativamente bajas, así especialmente entre 220 - 250°C., teniendo el flujo de gas elevadas velocidades, así en especial una velocidad lineal del flujo de gas de 1,0 - 1,5 m/seg.

180

5-. Procedimiento para la hidrogenación del óxido de carbono mediante el cual se disminuye la formación de metano y de hidrocarburos de alto peso molecular, según reivindicaciones anteriores, caracterizado por consistir esencialmente:

185

en: "PROCEDIMIENTO PARA LA HIDROGENACION DEL OXIDO DE CARBONO MEDIANTE EL CUAL SE DISMINUYE LA FORMACION DE METANO Y DE HIDROCARBUROS DE ALTO PESO MOLECULAR".-

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

MADRID, 3 Mayo de 1.952.--

Rodrigo de la Torre
P. P.