

203310

- 3 MAY



MEMORIA DESCRIPTIVA

DE LA

EXPOSICIÓN DE INVESTIGACION

que por diez años, para España y sus posesiones, se solicita a favor de la firma RUMMOLDT-LEHMANN-ROHM, de nacionalidad alemana, domiciliada en OBERRAUSCHEN-ROHM (Alemania), por: "EXPOSICIÓN DEL MÉTODO INTRODUCIDO EN EL FUNDIMIENTO PARA LA HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DEL ÓXIDO DE CARBONO MEDIANTE CATALIZADORES DE HIERRO".--

-o-o-o-o-o-

La hidrogenación del óxido de carbono con catalizadores de hierro se efectúa en temperaturas iniciales de 210 a 220°C., si se trabaja en la síntesis con una presión atmosférica del ambiente. Se pasa rápidamente las fases de las temperaturas iniciales bajas, pues hasta las temperaturas anteriormente mencionadas no se tiene resultados de hidrogenación satisfactorios; entre los 210 hasta 220°C. se transforman 60 hasta 75 g de óxido de carbono y de hidrógeno con una carga de gas de 100 l/bm por hora y por cada cbm



10

del volumen del catalizador. Si se tiene en cuenta, que los catalizadores de hierro causan en presiones normales del ambiente una conversión parcial de los componentes del gas formando dióxido de carbono, entonces resulta una transformación pura del óxido de carbono de aproximadamente 80 a 96 %. Con catalizadores de hierro levemente alcalizados se obtiene aproximadamente el 15 hasta el 25 % de los productos de la síntesis en forma de hidrocarburos de alto peso molecular, en especial en forma de parafina. El metano y la formación de metano está generalmente entre los 10 a 16 % de la transformación total.

15

20

En los múltiples ensayos realizados en los laboratorios de la firma solicitante se pudo demostrar, que disminuye considerablemente la formación de metano, aumentándose simultáneamente la formación de hidrocarburos de alto peso molecular y que se consigue una prolongación de la vida del catalizador, si se efectúa la síntesis entre los 170 - 200°C, mejor entre 190 - 200°C.

25

30

Susodichas temperaturas que se proponen según las indicaciones del presente invento que es objeto de la patente que nos ocupa y cuyo registro se solicita para la realización de la síntesis en cuestión, se recorren actualmente en la síntesis en presiones normales con catalizadores de hierro rápidamente, pues el resultado de las transformaciones obtenidas en estas temperaturas poco satisfactorio. El rendimiento de la transformación del óxido de carbono y del hidrógeno está en estas temperaturas solamente entre los 30 - 40 %. A pesar de las temperaturas para la síntesis que son 20° más bajas que las temperaturas que se empleó hasta hoy, se consigue según las indicaciones de la presente patente transformaciones normales, si se extrae el catalizador varias veces, conservándose durante toda la

35

40

- 3 - 203310³ MA



síntesis las temperaturas reducidas.

45

50

55

60

65

Sabido es que los catalizadores de hierro tienen que ser extraídos con mucha frecuencia a causa de las grandes cantidades de parafina que cubren sus masas. Susodichas extracciones se realiza con una mezcla de hidrocarburos, conservándose la temperatura de la síntesis que existe en el acto de la extracción. Los catalizadores de hierro empleados para la síntesis entre 170 - 200°C. hay que extraer después de cada 70 - 150 horas de trabajo. El rendimiento de la síntesis hasta la primera extracción es completamente insatisfactorio, pues suma solamente 30 - 40 % de la transformación total; una vez extraído el catalizador aumenta considerablemente el rendimiento, sin que haya necesidad de aumentar la temperatura de la síntesis. Después de 4 a 5 extracciones, v.g. después de 500 - 700 horas de trabajo del catalizador, se alcanza el rendimiento normal de la transformación $CO + H_2$ de aproximadamente 72 %. En la mencionada temperatura de la síntesis que está entre 190 y 200°C. trabaja el catalizador muy largo tiempo y pasarán 2.000 - 4.000 horas de trabajo hasta que pierda su actividad. Después de este largo tiempo de trabajo se puede aumentar la actividad del catalizador y con esto su rendimiento, si se eleva la temperatura de la síntesis, evitándose de tal manera un retroceso en la cantidad de los productos obtenidos por la hidrogenación.

70

Para la realización del procedimiento que es objeto de la patente que nos ocupa se emplea catalizadores de hierro impregnados con sales alcalinas de un ácido no-volátil, p.ej. silicato de potasio o fosfato potásicos, aptos para dichos fines. El catalizador tiene que ser reducido con hidrógeno, empleándose elevadas velocidades de flujo, en



temperaturas aproximadas entre 200 - 350°C, mejor 200 - 250°C.

75

A pesar del elevado rendimiento total se forma en la síntesis con catalizadores de hierro según indicaciones del invento mucho menos metano que en la hidrogenación del óxido de carbono realizada según métodos y catalizadores de hierro conocidos hasta hoy, gracia a las temperaturas bajas que se emplea durante el proceso de la hidrogenación. Se obtiene también más hidrocarburos de alto punto de ebullición, 300°C, que en la síntesis con catalizadores de hierro conocidos hasta hoy.

80

85

En consecuencia de los métodos de trabajo que se propone en el invento que nos ocupa, aumenta considerablemente la vida y la duración absoluta de los catalizadores. Se alcanza en temperaturas relativamente bajas un rendimiento muy alto, en cuya consecuencia se somete el catalizador a menos esfuerzos términos que acostumbradamente hasta hoy, pudiéndose después de muchas horas de trabajo aumentar paulatinamente las temperaturas de la síntesis, para que el catalizador no pierda su actividad inicial. La temperatura final permitida de la síntesis en presiones normales y un flujo normal de 100 ltr. gas/hora/ltr.)catalizador es 230 - 235°C.- Acostumbradamente se pone hoy el catalizador en marcha en 210°C, teniéndose a disposición para el aumento paulatino de la temperatura de la síntesis solamente desde 150° a 20°C. En consecuencia de las temperaturas reducidas hasta los 170 a 200°C, se dispone de un intervalo de temperatura de 35 - 40 C. que puede ser aprovechado durante el empleo del catalizador, lo que significa una considerable prolongación de su vida.

90

95

100



Ensayo.

203310

105 Se preparó un catalizador de hierro compuesto
de 100 partes hierro, 5 partes de cobre y 10 partes de
óxido de calcio. Este catalizador fué precipitado por me-
dio de sosa de una disolución de los correspondientes ni-
tratos, empleándose una concentración de los iones del hi-
drogeno $P_H=7$. A continuación se lavó con mucho cuidado la
110 masa precipitada, secándola acto seguido e impregnándola
con una pequeña cantidad de una sal alcalina de un ácido
no-volatil, p.ej. silicato de potasio. La reducción se
efectuó con hidrogeno a los $225^{\circ}C$. durante 60 minutos, em-
pléandose grandes velocidades de flujo. El catalizador em-
pezó a trabajar en $160^{\circ}C$. con una carga de 100 ltr. norma-
115 les de gas de agua por cada ltr. de masa de catalizador y
hora. En el intervalo de 48 horas se elevó la temperatura
de la síntesis a $195^{\circ}C$. En esta primera fase se obtuvo una
transformación $CO+H_2$ de aproximadamente 39 %. En las 48
120 horas siguientes disminuyó la transformación a causa de la
carga de parafina y llegó hasta 30 %.

A continuación se realizó la extracción del cata-
lizador con la cuadruple cantidad que correspondía a su vo-
lumen de una fracción de aceite Diesel cuyo punto de ebulli-
125 ción estaba entre los 220 a $300^{\circ}C$.

Inmediatamente después de esta extracción fué
puesto en marcha el catalizador, empleándolo nuevamente con
gas de agua para la síntesis. El rendimiento $CO+H_2$ aumen-
tó hasta 48 %, disminuyendo en las siguientes 120 horas has-
130 ta el 36 %, a causa de la carga de parafina.

Se repitió las extracciones, empleándose cada vez
la cuadruple cantidad del anteriormente mencionado aceite
Diesel y se pudo comprobar un aumento del rendimiento del
catalizador, transformándose sucesivamente 59 %, 65 %, 68 %, 70 %, 72 %, 74 %, 76 %, 78 %, 80 %, 82 %, 84 %, 86 %, 88 %, 90 %, 92 %, 94 %, 96 %, 98 %, 100 %.



135

70 % y 73 %; después de varios días de trabajo, causó la parafina que cubrió el catalizador, una disminución del rendimiento.

140

Después de la quinta extracción se empleó el mismo catalizador en una temperatura constante de 198°C. durante cuatro mil horas, obteniéndose un rendimiento de aproximadamente 72 %. Se efectuó una extracción del catalizador a causa de la formación de parafina a los 7 días de trabajo, repitiéndose a continuación la extracción del catalizador todos los 14 días, teniendo el catalizador de hierro después de cada extracción nuevamente su plena actividad.

145

A pesar de las grandes cantidades $CO+H_2$ transformadas no aumentó la formación de metano, se quedó siempre muy baja, oscilando entre 8 a 10 %. La cantidad de hidrocarburos del alto punto de ebullición (300°C). que se obtuvo en la síntesis que nos ocupa, era mucho mayor que la que se obtiene por regla general con catalizadores puestos en marcha según procedimientos conocidos hasta hoy.

150

-REIVINDICACIONES-

155

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

160

1.- Perfeccionamiento introducido en el procedimiento para la hidrogenación catalítica del óxido de carbono mediante catalizadores de hierro, caracterizado por el hecho de que se trabaja con presiones del ambiente, extrayéndose el catalizador repetidamente durante la síntesis la cual se efectúa en una temperatura constante entre 170 - 200°C., mejor entre 190 - 200°C.

165

2.- Perfeccionamiento introducido en el procedimiento para la hidrogenación catalítica del óxido de carbono mediante catalizadores de hierro según reivindicación 1, caracteri-

- 7 - 203310



zado por el hecho de que se impregna los catalizadores de hierro con sales alcalinas de un ácido no-volátil y que se reduce con hidrógeno a 200 - 350°C., mejor 200 - 250°C., siendo el flujo de gas de gran rapidéz.

170

3.- Perfeccionamiento introducido en el procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado por consistir esencialmente en: "PERFECCIONAMIENTO INTRODUCIDO EN EL PROCEDIMIENTO PARA LA HIDROGENACION CATALITICA DEL OXIDO DE CARBONO MEDIANTE CATALIZADORES DE HIERRO".-

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

Madrid, 3 mayo de 1952.-

Rodrigo de la Torre
P.P.