

23



MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

204141

204141

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE LA

PATENTE DE INTRODUCCION

que por 10 años, para España y sus Posesiones, se solicite a favor de la Firma RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionalidad alemana, domiciliada en OBERHAUSEN-HOLTEN (Alemania), por: "PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO QUIMICO PRELIMINAR DE LOS CATALIZADORES QUE CONTIENEN HIERRO, DESTINADOS EN ESPECIAL A LA HIDROGENACION DEL OXIDO DE CARBONO".-

-o-o-o-o-o-

Los catalizadores de hierro, que se emplean por ejemplo para la hidrogenación del óxido de carbono en medianas o altas presiones de un gas, son sometidos antes de ser puestos en servicio a un tratamiento previo con gases reductores. De este modo se consigue según la clase del gas que se emplea una reducción más o menos amplia y una formación del catalizador perfecta, que influye esencialmente en su actividad. Para el proceso de reducción sirven



- 2 - 204141

10

gases que constan en su mayor parte de hidrogeno. Contrariamente se necesitan para la formación del catalizador gases que contienen óxido de carbono, en determinados casos será necesario el empleo del óxido de carbono puro.

15

Hasta hoy se sometió los catalizadores de hierro a un tratamiento previo en el cual era el flujo del gas de muy reducida velocidad, ascendiendo ésta solamente a 2 - 40 cm/seg. en una presión atmosférica. Para conseguir propiedades uniformes del catalizador habia que trabajar por lo tanto en susodicho tratamiento preliminar con capas muy reducidas del catalizador.

20

Recientemente se ha encontrado, que el tratamiento previo de los catalizadores de hierro puede ser realizado mucho más económico, consiguiéndose simultaneamente excelentes propiedades del catalizador, si se trabaja con un flujo de gas cuya velocidad oscila entre 50 500 cm/seg., obteniendose un óptimo con velocidades del flujo del gas que oscilan entre 100 - 200 cm/seg. En estas circunstancias se puede aumentar el espesor de las capas del catalizador considerablemente, teniendo en cuenta únicamente las condiciones técnicas del aparato de reducción que se emplea.

25

30

Al emplearse velocidades reducidas del gas, se obtiene en las capas de un espesor de aproximadamente 100 cm. y en los estratos superiores e inferiores de la masa de contacto muy grandes diferencias con respecto al valor de reducción del catalizador. Con la prolongación del proceso de reducción no se consiguió de ningún modo la eliminación de las mencionadas diferencias. Las desventajas anteriormente mencionadas influyen muy desfavorablemente el comportamiento de los catalizadores de hierro durante la síntesis.

35

Al emplearse para el tratamiento previo en cuas-



23 JUN

- 3 - 204141

40 tión velocidades aumentadas del gas como se indico en es-  
 ta patente, se consigue en muy poco tiempo, p.ej. en 30  
 minutos, tanto en los estratos superiores como también en  
 los estratos inferiores de un catalizador de un espesor  
 de 100 cm prácticamente los mismos y uniformes valores de  
 45 reducción. No hay ningún impedimento, que se aumente ade-  
 cudadamente el espesor del catalizador; en cuya consecuencia  
 el tratamiento previo para la reducción del catalizador  
 que nos ocupa en el presente invento y que es objeto de  
 la patente cuyo registro se solicita, puede ser califica-  
 50 do sumamente económico.

Una otra desventaja que resultó de las veloci-  
 das reducidas de los gases de reducción según los métodos  
 tradicionales, consiste en el hecho de que las capas infe-  
 riores del catalizador sufren en consecuencia de la alta  
 55 presión parcial del vapor de agua, procedente de los ga-  
 ses de reducción introducidos en la parte superior, daños  
 con relación a la actividad y duración del catalizador;  
 perjuicios que no se presentan al emplearse altas y ele-  
 vadas velocidades en el flujo del gas.

60 Los catalizadores de hierro después de haberlos  
 sometidos al tratamiento previo que es objeto del presente  
 invento se caracterizan por sus excelentes propiedades que  
 consisten en el hecho de que se puede disminuir durante la  
 hidrogenación del óxido de carbono la temperatura de la  
 65 síntesis, sin que hubiese por esto pérdidas en la produc-  
 ción. Como es sabido hay que aumentar paulatinamente en  
 la hidrogenación del óxido de carbono con catalizadores  
 de hierro la temperatura de reacción, estando dicho aumen-  
 to en tal relación con la edad del catalizador, que la tem-



- 4 - 204141

70

75

80

peratura será tanto más elevada cuanto más servicios prestó el catalizador en cuestión. La patente que nos ocupa introduce también en este sentido una considerable mejora, pues al trabajar con temperaturas bajas durante el período de la puesta en marcha del catalizador tratado según las indicaciones de este invento, se consigue un gran aumento del espacio que existe entre la temperatura mínima y máxima, disponible para el indicado aumento paulatino de la temperatura de la síntesis, en cuya consecuencia se prolonga la vida del catalizador, lo que es de gran importancia económica.

85

90

Con catalizadores de hierro tratados según las indicaciones del presente invento se fomenta también la formación de hidrocarburos de alto peso molecular, obteniéndose en especial productos de la síntesis cuyo punto de ebullición está encima de  $320^{\circ}\text{C}$ . Simultáneamente disminuye de una manera muy destacada la formación de metano, pudiéndose reducir ésta en determinadas circunstancias hasta una cantidad, que es inferior a la cantidad de metano que se obtiene hoy por medio de los métodos tradicionales. Igualmente se influye con el procedimiento en cuestión la proporción del  $\text{CO}/\text{H}_2$  de los gases de la síntesis empleados en la reacción.

95

Al emplearse gas de agua no se consigue con catalizadores de hierro, reducidos según los métodos acostumbrados hasta hoy, una elaboración y empleo del gas adecuado y correspondiente a su clase sin que haya una circulación del gas en paso directo. Pero tales casos se gastan, como se pudo comprobar, a menudo mucho menos hidrógeno del que existe en la mezcla de gas. Los catalizadores de hierro



100

tratados según las indicaciones del presente invento no poseen la mencionada desventaja; al contrario gastan una cantidad de hidrógeno considerablemente superior a la cantidad que se consiguió con catalizadores de hierro preparados por los métodos ya conocidos, en cuya consecuencia se podrá emplear gas de agua en paso directo, garantizándose su elaboración perfecta y su empleo adecuado y correspondiente a su categoría.

105

110

Una especial mención merece la ventaja que significa la disminución de la temperatura de la síntesis al emplearse catalizadores que suministran con preferencia productos oxigenados, a decir productos que contienen proporcionalmente mucho álcali p.ej. en una cantidad que oscila entre 1 - 10 %, en la mayoría de los casos se calculará el  $K_2O$  con 4 a 8 %. Las temperaturas bajas de la síntesis favorecen la formación de combinaciones de carbono que contienen oxígeno, obteniéndose por lo tanto con catalizadores de hierro tratados según las indicaciones que se hace en la presente patente, una cantidad de productos oxigenados que es mucho mayor a ésta, que se consiguió con un catalizador preparado por los métodos y según las costumbres actuales.

115

120

125

También la carga del catalizador puede ser aumentada si se emplea catalizadores de hierro después de haberlos tratado y trabajado según las indicaciones y los métodos que se reivindican en esta patente, pudiéndose superar muchísimo la carga normal de 100 litros de gas de la síntesis por hora y por cada libro del volumen de catalizador. Para conseguir en tales casos un rendimiento uniforme y procesos económicos había que aumentar la temperatura de la



- 6 - 204141

130

síntesis. Pero esta elevación de la temperatura de la síntesis no se pudo aconsejar siempre, pues no se consiguió en todos los casos resultados satisfactorios; hay que tener en cuenta, que al trabajar con catalizadores de hierro pre-preparados según los procedimientos conocidos y tradicionales aumentó en proporciones alarmantes la formación de

135

metano, obteniéndose en unos casos tales cantidades, que toda la síntesis resultó en su consecuencia in-económico. Si se emplea catalizadores de hierro después de un tratamiento químico preliminar según las indicaciones que se reivindica en la presente patente, se queda el contenido de metano en límites reducidos, pudiéndose aumentar la carga convenientemente.

140

145

Un catalizador tendrá las mejores propiedades, si se emplea para el tratamiento químico preliminar de reducción gases que no contienen ni óxido de carbono, ni vapor de agua.

Ensayo I:

150

se precipitó de una disolución que contenía las correspondientes cantidades de nitrato de hierro y cobre, con una disolución de sosa un catalizador que contenía por cada 100 partes de hierro 5 partes de cobre. Después de un lavado previo se impregnó la masa precipitada con silicato de potasio, secandola a continuación. Una vez seco se redujo el catalizador con una mezcla de gas que se componía de 3 partes de hidrógeno y una parte nitrogeno. En la mencionada reducción se trabajó con un flujo de gas cuya velocidad correspondía a 140 cm/seg., calculando condiciones normales, y una temperatura de 300°C. La reducción duró 90 minu-

155



- 7 - 204141

160

tos, teniendo el catalizador un valor de reducción que correspondía aproximadamente a 40 % hierro libre.

165

Al emplearse el catalizador después del tratamiento previo anteriormente indicado con gas de agua y una carga de 100 litros de gas por hora y por cada litro del catalizador en 10 kg/qcm para la síntesis, entonces se alcanza a los 209°C un rendimiento de 65 % CO+H<sub>2</sub>. La formación de metano alcanza solamente un 6 %. En el producto líquido hay aproximadamente 65 % hidrocarburos cuyo punto de ebullición es superior a 320°C. Si se reduce un catalizador de hierro de la misma composición según los métodos tradicionales con una velocidad del gas de solamente 45 cm/seg., entonces se consiguen también los valores de reducción anteriormente indicados, pero el proceso químico tarda muchísimo más tiempo. Estos catalizadores suministran en la síntesis siguiente que se realiza con gas de agua y con una carga normal de 100 ltr gas/ltr catalizador y hora en una temperatura aumentada hasta 215°C durante la síntesis solamente 60 %. La formación de metano oscila entre 7 a 8 %. En el producto líquido de la síntesis hay únicamente un 59 % de hidrocarburos cuyo punto ebullición es superior a 320°C.

175

180

#### Ensayo II:

185

Se preparó un catalizador de hierro según las indicaciones hechas en el ensayo I; se impregnó a dicho catalizador con una cantidad algo mayor de silicato alcalino. A continuación se cargó el catalizador en cuestión durante la síntesis por hora con 300 litros de gas de agua por cada litro del catalizador. La carga indicada era aproximadamente tres veces mayor que la carga normal acostumbrada.



- 8 - 204141

190 En una temperatura de la síntesis de 226°C y una presión de la síntesis de 10 kg/cm se obtuvo un rendimiento de 65 % CO+H<sub>2</sub>. El 60 % de los productos obtenidos en la síntesis tenían su punto de ebullición superior a 320°C (obtención de parafina). La formación de metano alcanzó aproximadamente 7 %.

195 Si se reduce el mismo catalizador de hierro según las condiciones acostumbradas, v.g. con una velocidad de gas de aproximadamente 30 - 40 cm/seg. (medio en forma lineal), entonces habrá que aumentar la temperatura de reacción hasta 238°C para conseguir el rendimiento anteriormente indicado. En las condiciones indicadas alcanza la formación de metano lo a 11 %. La obtención de hidrocarburos de un alto peso molecular disminuye a 55 % del producto líquido de la síntesis.

-REIVINDICACIONES-

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

1.- Procedimiento para el tratamiento químico preliminar de los catalizadores que contienen hierro, destinados en especial a la hidrogenación del óxido de carbono, caracterizado por el hecho de que se emplea para susodicho fin hidrógeno y/o gases que contienen óxido de carbono, oscilando el flujo del gas en cuestión entre 50 a 500 cm/seg., habiéndose conseguido los mejores resultados con 100 a 200 cm/seg.

210 2.- Procedimiento para el tratamiento químico preliminar de los catalizadores que contienen hierro, destinados en especial a la hidrogenación del óxido de carbono según reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se realiza el tratamiento químico preliminar del catalizador con capas del



catalizador que alcancen una altura de aproximadamente 100 o más cm.

220

3.- Procedimiento para el tratamiento químico preliminar de los catalizadores que contienen hierro, destinados en especial a la hidrogenación del óxido de carbono según reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que se elimina lo más posible de los gases de reducción, que se emplean para el tratamiento previo, su contenido de agua.

225

4.- Procedimiento para el tratamiento químico preliminar de los catalizadores que contienen hierro, destinados en especial a la hidrogenación del óxido de carbono según reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que se elimina lo más posible de los gases de reducción, que se emplean para el tratamiento previo, con anterioridad el contenido de dióxido de carbono.

230

5.- Procedimiento para el tratamiento químico preliminar de los catalizadores que contienen hierro, destinados en especial a la hidrogenación del óxido de carbono según reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que se emplean catalizadores de hierro que contienen 1 - 10 % alcali, calculado como  $K_2O$ , habiéndose conseguido los mejores resultados con catalizadores de hierro cuyo contenido alcalino oscilaba entre 4 - 8 %.

235

240

6.- Procedimiento para el tratamiento químico preliminar de los catalizadores que contienen hierro, según reivindicaciones anteriores, caracterizado por consistir esencialmente en:

245

"PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO QUIMICO PRELIMINAR DE LOS CATALIZADORES QUE CONTIENEN HIERRO, DESTINADOS EN ESPECIAL A LA HIDROGENACION DEL OXIDO DE CARBONO".-

23



- 10 -

**204141**

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

Madrid, *23* junio de 1952.-

Rodrigo de la Torre

P. E.