

205902



205902

MEMORIA DESCRIPTIVA
DE LA
PATENTE DE INVENCION

que por veinte años, para España y sus Posesiones, se solicita a favor de la Firma RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT y LURGI GESELLSCHAFT FÜR WÄRMETECHNIK m.b.H., de nacionalidad alemana, domiciliadas en: OBERHAUSEN-HOLTEN y FRANKFURT a.M. HEDDERNHEIM, respectivamente, en Alemania, por: "PROCEDIMIENTO PARA LA HIDROGENACION CATALITICA DEL OXIDO DE CARBONO".-

-o-o-o-o-o-

En los conocidos procedimientos para la hidrogenación del óxido de carbono por medios catalíticos se puede obtener a discreción productos primarios de muy diferentes y variadas características químicas y de distintos puntos de ebullición, si se emplea para cada una de las pretendidas reacciones otro procedimiento, v.gr. si se cambia y se



10 modifica para cada proceso sintético las condiciones de trabajo, como p.ej. la presión, temperatura, carga y flujo del gas, disponiéndose simultaneamente en las distintas reacciones de catalizadores de distinta composición y elaboración. Susodichas cualidades mediante las cuales se alteran las características físico-químicas de un producto sintético primario a causa de una modificación prevista de las reacciones, son en especial típicas para los catalizadores de hierro. Se pudo comprobar con perfección, que de un catalizador de hierro de una determinada composición, construcción y elaboración resulta siempre el mismo producto primario el cual se caracteriza por una determinada composición, construcción y por determinadas propiedades físico-químicas. Así p.ej. se emplean para la obtención de productos primarios catalizadores de hierro fuertemente alcalinizados, si se pretende, que dichos productos de la reacción química se caractericen por su elevado contenido en combinación oxigenadas. Muy raras veces se logró una modificación de los productos primarios resultantes de una síntesis química, si se cambió simplemente las condiciones para la reacción, v.gr. la carga de gas, dejando inalterada sin embargo la construcción, composición y elaboración del catalizador.

30 El presente invento que es objeto de la patente que nos ocupa y cuyo registro se solicita se refiere a catalizadores que carecen de soportes, o a tales catalizadores que contienen solamente pequeñas cantidades de materias

205902-8



- 3 -

35 soporte y en determinados casos también promotores como co-
bre, plata o metales que pertenecen a uno de los grupos del
sistema periódico comprendidos entre el segundo y séptimo,
los catalizadores arriba mencionados son catalizadores de
hierro y son empleados para la hidrogenación catalítica del
40 óxido de carbono en temperaturas que oscilan entre los 175
300°C. y en sobrepresiones de 100 at.- El presente invento
pone en práctica la idea fundamental y comprobada, que la
superficie interior de los catalizadores es de gran impor-
tancia y de suma eficacia para la determinación y la obten-
ción de un producto sintético de ciertas propiedades pre-
45 vistas, v.gr. de un producto primario de propiedades y de
un carácter químico-físico premeditado y de un punto de
ebullición libremente elegido a discreción del interesado.
(Para el estudio profundo de la materia expuesta tenganse
en cuenta las explicaciones de TRAM en su trabajo fundamen-
50 tal titulado: "La técnica de la hidrogenación del óxido de
carbono" publicado en "Erdöl und Kohle"-Petroleo y carbón-
tomo 5, página 10 - 17, en especial dibujo 9 y el apartado
izquierdo de la página 14; en la revista científica "Bren-
nstoff-Chemie" -química de los carburantes- tenganse en
55 cuenta las páginas 21 - 30, en especial página 27, aparta-
do izquierdo, dibujo 9 del tomo 33).

En los numerosos ensayos realizados en los labora-
torios anejos a las fábricas que solicitan el registro de
la patente en cuestión, se pudo averiguar, que los catali-
60 zadores de una determinada elaboración, composición y de



una determinada y premeditada superficie interior empleados en la hidrogenación catalítica del óxido de carbono daban como resultados del proceso químico-sintético unos productos primarios cuya composición dependía de la carga de gas en la cual se verificó la reacción, obteniéndose de este modo productos primarios que se caracterizaron por su gran contenido en hidrocarburos parecidos a la parafina de elevado punto de ebullición, o se obtenía productos de la indicada hidrogenación los cuales contenían hidrocarburos parecidos a la bencina de bajo punto de ebullición.

El catalizador mediante el cual se pone en práctica el procedimiento que nos ocupa en la presente memoria, se caracteriza por los siguientes detalles: por regla general carece de materiales soporte; solamente en casos excepcionales lleva pequeñas cantidades de materias soporte y de vez en cuando también promotores, como lo es el cobre, la plata u otros metales que pertenecen a uno de los grupos 5 a 7 del sistema periódico. El catalizador en cuestión se obtiene por precipitación de las disoluciones de las sales de hierro con un valor p_H de 6,8 - 7,5, habiéndose obtenido los mejores resultados con catalizadores de p_H 6,8 - 7,1; su contenido en álcali entre 2 - 6, por excelencia entre 3 - 4 % calculado como K_2O ; el contenido de SiO_2 oscila entre 5 - 15 %, habiéndose impregnado el catalizador directamente con silicato alcalino. La masa del catalizador contiene 10 - 50 %, por excelencia 20 - 30 % hierro libre con relación a la totalidad del hierro; como superficie in-



terior se calcula 180 - 230 m², con preferencia 200 - 220 m² por cada gramo de hierro en el catalizador reducido.

90

El contenido alcalino del catalizador se determina por regla general mediante un lavado amplio y extenso de la masa precipitada según indicaciones anteriores; a continuación se impregna dicha masa por uno de los métodos conocidos y practicados con alcali-silicato técnico, el cual contiene K₂O : SiO₂ en una relación de 1 : 2,5, consiguiéndose de tal manera el previsto contenido en silicato, respectivamente en ácido silícico. El mencionado ácido silícico permanece en forma y de un modo cuantitativo en la masa precipitada del catalizador, y no hay medios químicos para poder extraerlo nuevamente durante la elaboración y fabricación del catalizador.

95

100

105

110

Es muy conveniente que se determine para el catalizador que es objeto de la presente patente, la relación K₂O : SiO₂ = 1 : 1 hasta el máximo de 1 : 5. Los catalizadores compuestos según indicaciones anteriores se caracterizan por su destacada actividad y su marcada longivivencia. Para el ajuste de una relación de 1 : un valor mayor a 2,5 se neutraliza la masa del catalizador con ácido nítrico diluido, observándose el valor p_H 6,5 - 8, después de haber impregnado dicha masa con silicato según las indicaciones hechas en los párrafos anteriores. En consecuencia del mencionado procedimiento se consigue la separación de más o menos cantidades de álcali mediante el medio disolvente indicado, desplazándose en su consecuencia la proporción



115 $K_2O : SiO_2$ en favor del ácido silícico.

Si se pretende la obtención de una proporción $K_2O:SiO_2 = 1$: un valor inferior a los arriba mencionados 2,5, entonces se lava la masa precipitada del catalizador solamente en partes e incompletamente, v.gr. se determina y ajusta el contenido alcalino residual con 1 - 2 %. Mediante una ulterior impregnación directa consilicato técnico se alcanza proporciones $K_2O : SiO_2$ las cuales están por debajo de 1 : 2,5, p.ej. 1 : 1,5, habiéndose llegado hasta la proporción 1 : 1.

125 El contenido deseado y anhelado en hierro libre se consigue mediante condiciones adecuadas de reducción. Los catalizadores objeto del presente invento son reducidos con gases de hidrógeno y/o gases que contienen óxido de carbono, realizándose dicha reducción en temperaturas que oscilan entre 175 y 320°C., habiéndose obtenido los mejores resultados entre los 200 u 250°C.- Muy conveniente son elevadas velocidades del flujo del gas, p.ej. velocidades entre 1,2 - 1,5 m/seg. con relación a las condiciones normales.

135 Las proporciones de las dimensiones de la superficie interior se determinan mediante la admisión de una isoterma de adsorción y su explotación según el método y procedimiento de Burnauer, Emmet y Teller, el llamado método BET. Los aparatos que se necesitan para la puesta en práctica de dicho procedimiento se componen de: Una bureta graduada en la cual se mide el volumen del gas cuya adsor-

140



145 ción se pretende, p.ej. nitrógeno o aragon; se necesita un manómetro para la determinación de la presión del gas y por fin un pequeño matraz en el cual se dispone la sustancia de adsorción cuya investigación se pretende.

150 Si se pone en marcha el catalizador objeto de la presente patente para la hidrogenación del óxido de carbono en temperaturas que oscilan entre 175 y 300°C y en presiones hasta 100 at., entonces dependen los resultados de la hidrogenación, respectivamente la composición de los productos de la hidrogenación de la carga de gas con la cual se efectuó la reacción química. Si la carga del catalizador asciende a 10 - 200 litros de gas fresco por cada litro del catalizador y por cada hora, v.gr. si se realiza 155 la síntesis en los límites normales del procedimiento Fischer-Tropsch, entonces se obtienen productos primarios que se caracterizan por su elevado contenido en hidrocarburos de alto punto de ebullición, teniendo dichos hidrocarburos gran semejanza con la parafina, hidrocarburos parafinosos. 160 Si se realiza por el contrario la hidrogenación catalítica del óxido de carbono con catalizadores iguales y en condiciones iguales con relación a la temperatura y la presión pero con elevadas cargas de gas que oscilan p.ej. entre 200 - 1000, por excelencia 200 - 750 litros gas fresco por 165 cada litro del catalizador y hora, entonces se obtiene productos primarios que se caracterizan por su alto contenido en hidrocarburos semejantes a la bencina y de un punto de ebullición bastante bajo.



205902

Ensayo:

170 A una disolución de sosa en ebullición se adicio-
nó paulatinamente en el espacio de dos minutos otra disolu-
ción en ebullición la cual contenía 45 gramos de hierro,
0,45 gramos de cobre así como también 2,5 gramos de cal
175 disuelto en forma de sus nitratos, obteniéndose de tal ma-
nera después de la precipitación un valor $p_H = 7,1$. A con-
tinuación se calentó nuevamente durante poco tiempo y se
filtró acto seguido e inmediatamente la disolución en ebu-
llición. Después de este procedimiento se lavó con agua des-
tilada caliente en cuya consecuencia resultó un contenido
180 residual alcalino en el catalizador de 0,6 con relación al
hierro y calculado en forma de K_2O .

La masa del contacto, el catalizador, húmedo y en-
friado fué impregnado con una disolución acuosa de silicato
al 20 % cuya proporción $K_2O : SiO_2 = 1 : 2,5$; la impregna-
185 ción de susodicha masa del catalizador con el silicato de
potasio en una concentración al 20 % se realizó de tal ma-
nera, que el catalizador impregnado se caracterizó por un
contenido total alcalino calculado en forma de K_2O de 3,6
con relación a 100 hierro, así como un contenido en ácido
190 silícico de 7,8 % con relación a la totalidad del hierro.

El catalizador fué secado en una temperatura $110^{\circ}C$,
triturado a continuación y por fin clasificado mediante un
tamiz de tal manera, que el tamaño de los granos oscilaba
entre 2 y 4 mm.

195 A continuación se redujo la masa granulada del

2 5902



- 9 -

200 catalizador en una temperatura de 250° C durante 60 minutos con una mezcla que se componia de 75 % hidrógeno y 25% nitrógeno, empleándose una velocidad lineal del gas de 1,4 metro con relación a las condiciones normales. El catalizador reducido contenia después del tratamiento anteriormente mencionado 26 % hierro libre.

205 En uno de los conocidos tubos dobles se puso en acción con gas de agua 4,8 litros del catalizador reducido según indicaciones anteriores, empleándose para la síntesis en cuestión una presión de 30 at. según el método circulatorio de 1 + 2,5 en una temperatura de 212° C. La proporción del CO : H₂ en el gas de agua era 1 : 1,19. La carga del catalizador comprendia 100 partes gas fresco por cada parte del volumen del catalizador y hora.

210 En susodichas condiciones se alcanzó una transformación de CO + H₂ de aproximadamente 65 %, un valor-Mv 4,0, siendo la proporción del consumo 1 : 1,53. El producto de la síntesis contenia 75 % de componentes cuyo punto de ebullición era superior a 320° C.

215 a continuación se empleó un catalizador de la misma composición y elaboración en el mismo horno y en las mismas condiciones que se indicó en el ensayo anterior, alterándose sin embargo la carga del catalizador de tal manera, que dicho catalizador trabajó con 500 partes en volumen por cada parte en volumen del catalizador y hora; la transformación CO + H₂ alcanzó escasamente 61,5 %; el valor-Mv se encontró en estas condiciones en 7.

220



225 Los hidrocarburos de alto punto de ebullición que alcanzaron en el ensayo anterior el 75 % del producto de la síntesis disminuyeron en este último ensayo a 35 %.

230 Se preparó en un otro ensayo un catalizador del mismo modo como éstos que se utilizó en ambos procedimientos anteriormente descritos. La única diferencia había en el lavado, pues se dejó un contenido residual de K_2O de 1,5, para impregnar a continuación con silicato de potasio según las indicaciones hechas en los ensayos anteriores.

235 Con este catalizador se consiguió en condiciones normales de carga un contenido en parafina algo mayor; en condiciones de cargas elevadas eran las diferencias de los resultados obtenidos comparados con los resultados de los métodos anteriores muy insignificantes.

-REIVINDICACIONES-

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

240 1.- Procedimiento para la hidrogenación catalítica del óxido de carbono, caracterizado por el hecho de que se prepara para la síntesis un catalizador de hierro que carece de soporte o que contiene solamente pequeñas cantidades de materias soporte y en determinados casos también unos promotores
245 como cobre, plata o metales del grupo 5 a 7 del sistema periódico, realizándose la reacción química en temperaturas de 175 a 300° C. y en presiones hasta 100 at., habiéndose conservado en dicho catalizador mediante una precipitación

2059780



250 adecuada de las disoluciones de las sales de hierro el va-
 lor- p_H entre 6,8 y 7,5, por excelencia entre 6,8 y 7,1, en
 cuya consecuencia su contenido alcalino en forma de K_2O al-
 canzó el 2 hasta 6 %, por excelencia el 3 hasta el 4 %, y
 el contenido en SiO_2 un 5 hasta 15 % mediante una impregna-
 ción directa con silicato alcalino; teniendo por fin el ca-
 255 talizador en cuestión en su masa de contacto para la sinte-
 sis y la reacción química una cantidad de hierro libre que
 oscila entre 10 - 50 %, con preferencia entre el 20 y el
 30 % con relación a la totalidad de hierro, y una super-
 ficie interior de 180 - 230 m^2 , preferiblemente 200 - 220
 260 m^2 por cada gramo de hierro en el catalizador reducido.

2.-Procedimiento para la hidrogenación catalítica del óxido
 de carbono según reivindicación 1, caracterizado por el he-
 cho de que se verifica la síntesis con un catalizador en el
 cual la proporción $K_2O : SiO_2 = 1 : 1$ hasta $1 : 5$, pudién-
 265 dose graduar la proporción $K_2O : SiO_2 = 1 : un índice infe-$
 rior a 2,5 mediante la eliminación parcial del contenido al-
 calino por un lavado adecuado durante la precipitación y la
 ulterior y seguida impregnación con silicato, mientras que
 la proporción $K_2O : SiO_2 = 1 : un índice superior a 2,5 se-$
 270 rá conseguida mediante la eliminación total del contenido
 alcalino por un lavado adecuado durante la precipitación,
 impregnándose actoseguido en ambos casos con silicato alca-
 lino y neutralizando con ácido nítrico para conservar el va-
 lor- p_H entre 6,5 y 8.

275 3.- Procedimiento para la hidrogenación catalítica del óxi-



280

do de carbono según reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que se carga el catalizador con 10 - 200 litros de gas fresco por cada litro del catalizador y hora en todos estos casos en los cuales se pretende la obtención de productos de la hidrogenación del óxido de carbono que contienen grandes cantidades de hidrocarburos de la índole de la parafina y de un elevado punto de ebullición.

285

4.- Procedimiento para la hidrogenación catalítica del óxido de carbono según reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que se carga el catalizador con 200 - 1000, por excelencia con 200 - 750 litros de gas fresco por cada litro del catalizador y hora en todos estos casos, en los cuales se pretende la obtención de un producto de la hidrogenación del óxido de carbono que contiene grandes cantidades de hidrocarburos de la índole de la bencina de un punto bajo de ebullición.

290

5.- Procedimiento para la hidrogenación catalítica según reivindicaciones anteriores, caracterizado por consistir esencialmente en: "PROCEDIMIENTO PARA LA HIDROGENACION CATALITICA DEL OXIDO DE CARBONO".-

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

Sevilla, 8 octubre de 1952.-