



206122

206122

MEMORIA DESCRIPTIVA
DE LA
PATENTE DE INTRODUCCION

que por 10 años, para España y sus Posesiones, se solicita a favor de las firmas RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT y LURGI GESELLSCHAFT FÜR WÄRMETECHNIK GMBH., de nacionalidad alemana, domiciliadas en Oberhausen-Holtan y Frankfurt a./M. - Heddernheim, respectivamente, ambas en Alemania, por:

"PERFECCIONAMIENTO INTRODUCIDO EN EL PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PRODUCTOS PRIMARIOS RICOS EN COMBINACIONES OXIGENADAS MEDIANTE LA HIDROGENACION CATALITICA DEL OXIDO DE CARBONO EN PRESENCIA DE CATALIZADORES DE HIERRO".-

- o - o - o - o -

Con catalizadores especiales de hierro pueden obtenerse mediante la hidrogenación del óxido de carbono aparte de hidrocarburos, también combinaciones oxigenadas, en especial alcoholes cuya cantidad mayor o menor depende de las presiones y las condiciones en las cuales se realiza la



10

15

20

25

30

35

reacción química, v.gr. la síntesis. Se emplean comúnmente para susodicho fin en los procedimientos tradicionales unos catalizadores promotores p.ej. óxido de aluminio y pequeñas cantidades de álcali. Pero se obtiene también en la síntesis que nos ocupa productos bastante ricos en oxígeno, si se emplean para la reacción química catalizadores obtenidos por precipitación, los cuales consisten en especial de hierro, teniendo como componentes activadores pequeñas cantidades de cobre, manganeso o en caso especiales tierras decolorantes. Aparte de los indicados promotores contienen los catalizadores de hierro anteriormente mencionado también determinadas cantidades de Kieselgur(tierra de infusorios) o similares materias de soporte, oscilando su cantidad entre el 50 % y 100 % con relación al hierro que forma el catalizador cuyo empleo se pretende. Con tales catalizadores se consiguió rendimientos en alcoholes y en otras combinaciones oxigenadas bastante apreciables, obteniéndose por regla general alcoholes y combinaciones oxigenadas similares en cantidades de aproximadamente 50 - 60 % de los productos líquidos de la síntesis obtenidos en condiciones normales. Los catalizadores que se emplea actualmente en los procedimientos anteriormente mencionados contienen relativamente pocas cantidades de álcali, p.ej. hidróxido de potasio o carbonato potásico.

Mediante los ensayos realizados últimamente en los laboratorios anejos a las fábricas que solicitan el registro de la presente patente, se consiguió en la hidrogenación del óxido de carbono con catalizadores de hierro productos de la síntesis que contenían combinaciones oxigenadas que superaban el 60 % de la totalidad de los materiales que se obtuvo como resultado del proceso químico, v.gr. que resul-

206122

40 taron de la hidrogenación del óxido de carbono. Se empleó para la síntesis en cuestión un gas compuesto que contenía óxido de carbono e hidrógeno en una proporción de 1 : 1,2, habiéndose obtenido los mejores resultados con una relación

45 óxido de carbono : hidrógeno = 1 : 1,5 - 2. El mencionado gas pasó por catalizadores de hierro precipitados, los cuales carecían de materias soportes por completo, habiéndose empleado en el mencionado proceso químico también catalizadores de hierro precipitados que contenían un 20 % de materiales soporte, y en determinados casos se utilizó también activadores como cobre, plata o metales del quinto hasta el

50 séptimo grupo del sistema periódico. Ambos tipos de catalizadores contenían óxido alcalino calculado en forma de K_2O cuya cantidad era superior al 5 % con relación a la totalidad de hierro que contenía el catalizador en cuestión, habiéndose conseguido los mejores resultados con una cantidad de K_2O que oscilaba entre el 8 y el 12 %. En las condiciones anteriormente indicadas puede efectuarse la síntesis, v.gr. la hidrogenación del óxido de carbono tanto en la fase gaseosa como también en la fase líquida. No hay ningún inconveniente que se efectue la reacción química anteriormente indicada según las prescripciones de la síntesis fluida con catalizadores suspendidos por agitación, v.gr. la reacción

60 conocida como "fluidized system".

Los catalizadores que se emplean para la realización del procedimiento que es objeto de la presente patente cuyo registro se solicita, muestran en temperaturas bajas una actividad que no se consiguió hasta hoy con los catalizadores de hierro tradicionales, lo que significa para la química técnica de este ramo un progreso de marcada importancia. Comúnmente es sabido, que mediante la transforma-



70

75

80

85

90

95

ción catalítica de mezclas gaseosas que contienen óxido de carbono e hidrógeno se obtienen únicamente en tales casos considerables cantidades de combinaciones oxigenadas, en especial alcoholes, en los cuales se realiza la síntesis en temperaturas bajas; de lo expuesto se comprende, que los catalizadores de hierro que nos ocupan en esta patente son de suma importancia, pues se consigue con ellos en la hidrogenación catalítica del óxido de carbono combinaciones oxigenadas cuya cantidad supera considerablemente los resultados obtenidos hasta hoy con los catalizadores de hierro tradicionales, pudiéndose aumentar los productos obtenidos según indicaciones anteriores, si se realiza la síntesis en varios grados o con el gas de la síntesis en circulación. Lo sorprendente del caso es, que las mayores cantidades de combinaciones oxigenadas se obtuvo en los casos en los cuales se empleó para la síntesis un gas rico en hidrógeno que contenía óxido de carbono e hidrógeno en una proporción 1 : 1,2, habiéndose conseguido los mejores resultados con un gas rico en hidrógeno con la proporción óxido de carbono : hidrógeno = 1:2, pudiéndose aumentar sin perjuicios algunos el contenido en hidrógeno correspondientemente a las condiciones propias de la síntesis y de la materia prima cuya elaboración se pretende. Los catalizadores de hierro tradicionales que se emplean en las mismas condiciones para la hidrogenación del óxido de carbono, con el fin de obtener apreciables cantidades de hidrocarburos saturados, muestran, como es sabido, una disminución del rendimiento en alcoholes y un aumento indeseado del contenido en metano.

Para la realización de los estudios anejos a la materia en cuestión, se preparó dos catalizadores completamente iguales. Uno de ellos se activó con alcali en forma de



NOV. 1952

- 5 -

206122

100 combinaciones que contenian sodio, p.ej. hidróxido o carbonato; el otro catalizador se activó con combinaciones potásicas de una composición análoga. Ambos catalizadores se empleó individualmente en la hidrogenación del óxido de carbono, obteniéndose en sendas reacciones químicas resultados interesantísimos, pues con el catalizador que contenia como

105 promotores las combinaciones potásicas, se consiguió esterres en cantidades bastante mayores que en el otro caso en el cual se activó con combinaciones sódicas; pero las combinaciones activadoras que contenian sodio causaron una formación enorme de alcoholes, mientras que en la otra reacción

110 el índice de ester era insignificante. Susodichos resultados adquiridos después de estudios y ensayos prolongados son de gran importancia para la explotación técnica y práctica del procedimiento que nos ocupa en la presente patente; gracias al procedimiento expuesto se obtendrá en la hidrogenación

115 del óxido de carbono a discreción productos primarios que contienen mayores cantidades de ester y reducidas cantidades de alcoholes, respectivamente al revés, pequeñas cantidades de ester y grandes cantidades de alcoholes. La gran ventaja que ofrece el procedimiento que es objeto del presente invento consiste en el hecho, que mediante el simple

120 cambio de catalizadores pueden obtenerse productos con un contenido en ester reducido y un contenido en alcoholes elevado, respectivamente al revés, un producto primario que contiene muchos esterres y pocos alcoholes, sin que haya

125 necesidad de alterar las condiciones de la síntesis para el desarrollo del proceso químico. Susodicha eficacia de los componentes alcalinos adicionados a los catalizadores destinados a la hidrogenación del óxido de carbono se muestra con singulares características en los catalizado-



1952

206122

130 res obtenidos por precipitación, pero tiene también su importancia para la reacciones en los cuales se trabaja con catalizadores obtenidos por fusión y en la síntesis con catalizadores obtenidos por concreción.

135 La fabricación de los catalizadores de hierro que permiten en la síntesis temperaturas de 150 a 200° C, y que son el objeto de la presente patente, se realiza de la manera siguiente: De una disolución acuosa caliente de nitratos de hierro o de otras sales de hierro y las sales solubles de los activadores se precipita con una disolución caliente de sosa o carbonato potásico; no hay inconveniente que se emplee en lugar de la arriba mencionada disolución de sosa y de carbonato potásico otras combinaciones alcalinas, como p.ej. una lejía de potasa o una lejía de sosa, habiéndose conseguido con ambas lejías resultados satisfactorios.

140 Es muy conveniente que se realicen los procedimientos de precipitación en valores p_H - que oscilan entre 9 y 11, v.gr. en los límites alcalinos.

145

El elevado contenido en alcali que necesita el nuevo catalizador, que es objeto de la patente, se consigue p.ej. con relativa facilidad mediante el lavado parcial del depósito precipitado del catalizador. En varios casos especiales será muy conveniente, que no se interrumpa el proceso del lavado de la masa precipitada, v.gr. del depósito precipitado, al obtenerse un contenido alcalino de aproximadamente 5 - 12 % H_2O , sino que se prosiga con el lavado según los métodos tradicionales y empleados en la elaboración de los catalizadores, hasta que el contenido en K_2O se quede limitado a un mínimo, p.ej. hasta el resto residual de 0,5 - 1 % K_2O ; después del indicado lavado habrá

150

155



1952

206 122

- 7 -

160 que impregnar la masa del catalizador con combinaciones al-
calinas adecuadas. El catalizador en cuestión tiene que ca-
racterizarse por un determinado contenido en alcali libre;
por lo tanto no se emplearán para la impregnación en cues-
tión de ninguna manera sales alcalinas de ácidos no--volá-
165 tiles, como p.ej. en especial los silicatos alcalinos. El
método de trabajo anteriormente explicado es de gran impor-
tancia y de suma actualidad económica en todo los casos en
los cuales exige la síntesis catalizadores impregnados con
combinaciones alcalinas de elevado precio, pues su empleo
170 excesivo haría el procedimiento para la hidrogenación cata-
lítica del óxido de carbono tan caro, que los gastos inver-
tidos serían para la industria insostenibles. Tales casos
se presentan por ejemplo prácticamente en el momento en el
cual el ulterior proceso químico exige una impregnación con
litio u otros homólogos del potasio. El procedimiento obje-
175 to de la presente patente se emplea muy ventajosamente tam-
bién en los casos en los cuales el procedimiento químico
exige en el catalizador la presencia simultánea de varios
alcalis.

180 La impregnación de la masa activa del catalizador
en estado húmedo se realiza técnicamente según uno de los
procedimientos conocidos; así p.ej. se amasará la pasta en
un recipiente de decantación; se adicionará correspondien-
temente a otro método la materia de impregnación a la masa
185 activa en un dispositivo de agitación o se tratará los ma-
teriales en cuestión en una máquina mezcladora. Las combi-
naciones alcalinas pueden ser empleadas en forma sólida,
disuelta o suspendida.

190 Una vez que se haya conseguido en la masa del ca-
talizador el contenido alcalino previsto mediante un lava-



V. 1952

- 8 -

206122

do completo de la masa húmeda del catalizador y su ulterior
impregnación, se secará y se moldeará la masa del cataliza-
dor correspondientemente a las prescripciones de uno de los
195 procedimientos conocidos y practicados para dicho fin. La
formación y el moldeo del catalizador se realiza conveniente-
mente en una prensa de hilos o en una prensa de cuerdas, pu-
diéndose emplear para el moldeo en cuestión también otros
dispositivos adecuados que garantizan los mismos efectos.

Es absolutamente necesario que se consiga median-
200 te el moldeo un catalizador cuya masa se caracteriza por la
perfecta solidez de sus granos, pues la vida de un cataliza-
dor depende en sumo grado de la mencionada solidez de sus
granos. De sobre es sabido, que un catalizador consistente
de granos demasiado blandos forma en poco tiempo depósitos
205 a causa de la descomposición de los granos que lo componen.
Dicha descomposición del grano se puede evitar en alto grado,
si se realiza el moldeo y la formación del catalizador bajo
altas presiones, en algunos casos se adicionará para la ob-
tención de catalizadores especiales pequeñas cantidades de
210 materiales inertes de soporte, p.ej. Kieselgur (tierra de
infusorios), materiales refractarios, tierras decolorantes o
tonsil, aumentándose de esta manera considerablemente la so-
lidez de los granos que componen el catalizador. Tales ma-
teriales de soporte se adicionarán en cantidades inferiores
215 al 20 % del hierro contenido en el catalizador, pues hay
que tener en cuenta, que los materiales inertes adicionales
requieren un aumento desventajoso de la temperatura de la
síntesis. Los materiales adicionales destinados al aumento
de la solidez del catalizador se mezclarán con la masa ac-
220 tiva del catalizador durante la precipitación o poco antes
del procedimiento durante el cual se forma y moldea el ca-



NOV. 1952

- 9 -

206122

talizador mismo.

225 En los catalizadores elaborados en forma de hilos hay que procurar siempre, que el grano aún no reducido tenga un tamaño de aproximadamente 3 - 8 mm., habiéndose obtenido los mejores resultados con granos cuyo tamaño oscilaba antes de la reducción entre 4 y 5 mm. Granos de tamaños menores se deshacen rápidamente, formando granos minúsculos o pulverizándose por completo, pues durante la reducción

230 del catalizador disminuye considerablemente el tamaño de todos los granos. En algunos casos pierden los granos durante la reducción el 50 % y más de su volumen primitivo. Así se pudo comprobar que granos con un volumen de 2 mm. se quedaron reducidos a un volumen de aproximadamente 0,5 - 1,0

235 mm.. Tales catalizadores se deshacen con relativa facilidad a causa de los granos minúsculos que lo componen. Al emplearse para los catalizadores recién formados granos de un volumen de 4 mm. no se presentan susodichos inconvenientes, pues éstos tienen después de la reducción del catalizador

240 un tamaño de aproximadamente 2 mm., hecho que garantiza la oportuna solidez del catalizador. El desecado de los granos moldeados del catalizador se efectúa a discreción mediante un método continuo o discontinuo sobre una cinta en un dispositivo de secado conveniente. Los granos del catalizador

245 se secan en el dispositivo y en la forma anteriormente mencionada en temperaturas que oscilan entre 80 y 150° C, habiendo comprobado como temperatura óptima 110° C.. Susodicho secado se realizará con una temperatura máxima de 110°C, siendo temperaturas superiores sumamente perniciosas, pues

250 en tales casos destruye o por lo menos perjudica el escape rápido del vapor de agua la estructura del grano del catali-



NOV. 1952

- 10 -

206122

255 zador, en cuya consecuencia se inclina la masa del catalizador durante la reducción y ante todo durante la síntesis a una prematura descomposición, respectivamente desintegración. El procedimiento para el secado de la masa del catalizador puede considerarse como terminado al reducirse el contenido residual de agua a 4 - 6 %.

260 El catalizador moldeado, formado y secado tiene que ser reducido en forma adecuada. Para dicho procedimiento de reducción pueden emplearse más o menos todos los métodos conocidos. En los múltiples ensayos realizados tanto en los laboratorios de investigación como también en la industria se pudo comprobar, que se consiguió catalizadores con las mejores propiedades, si se efectuó la reducción con

265 hidrógeno puro o con una mezcla compuesta de hidrógeno y nitrógeno, igual a ésta que se emplea para la síntesis de amoníaco. Con los catalizadores de hierro elaborados y empleados según las indicaciones que son el objeto de la presente patente cuyo registro se solicita, se consigue temperaturas muy bajas de la síntesis, y en su consecuencia se obtiene

270 grandes cantidades de combinaciones que contienen oxígeno, siendo condición previa, que se realice la reducción tanto tanto tiempo, hasta que el contenido del catalizador en hierro libre alcanza aproximadamente 60 % Fe con relación al contenido total de hierro, habiéndose conseguido

275 los mejores resultados con catalizadores cuyo contenido en Fe era mayor a 80 %. La temperatura necesaria para el desarrollo perfecto de la reducción oscila entre 250 y 350° C, pudiéndose determinar como temperatura óptima 300° C; la

280 velocidad lineal de los gases de reducción tiene que oscilar entre 30 150 cm/seg., velocidad óptima 100 cm/seg., calculado dichos índices en 760 mm Hg y 0° C.



NOV. 1952

206122

285 Con los catalizadores de hierro anteriormente descritos y empleados según las indicaciones que son el objeto del presente invento, se obtiene prácticamente de todos los gases que contienen óxido de carbono e hidrógeno bastantes cantidades de productos primarios que contienen oxígeno. Con especial ventaja se emplearán, como se ha dicho anteriormente, gases ricos en hidrógeno. Esta posibilidad es una de las innovaciones que se ha conseguido mediante el procedimiento introducido en la hidrogenación catalítica del óxido de carbono según las indicaciones de la presente patente, estando el nuevo método en clara oposición a los procedimientos tradicionales en los cuales era para la obtención de productos sintéticos oxigenados una condición "sine qua non" la presencia de gases ricos en óxido de carbono durante el proceso químico y la reacción.

290

295

300 Los catalizadores anteriormente descritos pueden ser empleados con cargas bastante superiores a la carga tradicional de 100 gas/catalizador/hora. Así se trabajó con grandes ventajas en una síntesis en la cual se empleó 400 gas/catalizador/hora, pudiéndose emplear en la síntesis temperaturas adecuadamente aumentadas, sin que haya una disminución de la cantidad de las combinaciones ricas en oxígeno. Susodicho hecho es una novedad introducida por el procedimiento que es objeto de la presente patente, encontrándose el método moderno en clara oposición con los procedimientos realizados hasta hoy con los catalizadores de hierro actuales.

305

310 Con el catalizador de hierro nuevo que es objeto del presente invento se consigue en una síntesis de un solo grado considerables cantidades de productos resultantes de la reacción $CO + H_2$. Dichos resultados de la hidro-

206122



1952

315

generación catalítica del óxido de carbono según indicaciones anteriores pueden aumentarse mediante una síntesis en dos o en tres grados. Mediante estos procedimientos se consiguió conversiones hasta 90 % $\text{CO} + \text{H}_2$ y en algunos casos aún más. Empleándose en la síntesis presiones de 10 - 100 Kg/cm^2 , con preferencia entre 20 - 50 Kg/cm^2 , se consiguió resultados que oscilaban entre 190 y 210 g por cada Nm^3

320

(Ncbm), un resultado que técnicamente no se pudo conseguir con los medios tradicionales. El empleo de presiones de la síntesis considerablemente superiores a 10 Kg/cm^2 es muy ventajoso, pues se aumentan los productos transformados. Si se pretende una transformación constante, entonces se puede disminuir considerablemente la temperatura de la síntesis, influyéndose con el procedimiento en cuestión el consumo del gas de una manera muy favorable.

325

330

Si se realiza la hidrogenación del óxido de carbono en una síntesis compuesta de varios grados, entonces es muy aconsejable, que se realice el lavado para la eliminación del ácido carbónico por lo menos después del segundo grado de la síntesis, siendo sin embargo conveniente realizar dicho lavado con anterioridad, v.gr. después del primer grado de la síntesis. De esta forma se dispone para cada grado de la síntesis de un gas que se caracteriza por su gran contenido en óxido de carbono y de hidrógeno. Si el gas de la síntesis dispone antes del último grado de una suficiente cantidad de hidrógeno, entonces se realizará el proceso químico en este último grado de tal manera, que se deja pasar el gas en corriente directa, prescindiendo de la circulación.

335

340

El procedimiento para la obtención de productos ricos en combinaciones que contienen oxígeno que es obje-



345 to de la presente patente, se distingue de los procedimien-
tos tradicionales y correspondientes al estado actual de
la técnica por el hecho, de que se trabaja muy ventajosamente
con los gases de la síntesis en circulación. Para dicho
procedimiento nuevo se emplea oportunamente para la circula-
350 ción una proporción en la cual corresponden por cada parte
en volumen de gas fresco 1 - 10 partes en volumen de gas de
reflujo, pudiéndose trabajar con gran ventaja con una pro-
porción de 1 gas fresco : 3-5 gas de reflujo. Al emplearse
para la circulación del gas de la síntesis las porciones
355 anteriormente mencionadas se puede prescindir de un aumen-
to de la temperatura. Si se conserva durante el procedimien-
to de la síntesis con el gas en circulación una temperatura
constante, entonces se consigue un aumento adicional de la
producción; así mejora considerablemente la proporción del
360 consumo.

El hecho anteriormente mencionada es para los ca-
talizadores que se emplean según las indicaciones de esta
patente de especial importancia, pues con ellos se consigue
una formidable transformación de gases ricos en hidrógeno,
365 obteniéndose, consecuentemente a las explicaciones anterio-
res, grandes cantidades combinaciones ricas en oxígeno. De
esta manera se consigue en la reacción una transformación
que llega a los 90 % $\text{CO} + \text{H}_2$. Los catalizadores de hierro
conocidos hasta hoy que trabajan con gases ricos en óxido
370 de carbono no pueden ser empleados para reacciones $\text{CO} + \text{H}_2$
de tan elevado grado, pues a causa del empleo del gas en
circulación se verifica un desplazamiento de la proporción
del consumo en el sentido de un aumento del consumo del hi-
drógeno.

375 Para el desarrollo exacto del procedimiento que



es objeto de la presente patente es de suma importancia la evacuación rápida del calor de reacción. Para la puesta en práctica de la síntesis anteriormente descrita y que se explica mediante ulteriores ensayos, pueden emplearse hornos destinados a la hidrogenación catalítica del óxido de carbono técnicamente conocidos con tubos dobles o tubos simples cuyo diámetro oscila entre 10 - 20 mm.

Ensayo 1:

De una disolución de los correspondientes nitratos metálicos se precipitó con una disolución de sosa en ebullición un catalizador de hierro el cual contenía 100 partes de hierro (Fe), 5 partes cobre (Cu), 10 partes de cal (CaO) así como también 10 partes en volumen de tierra de infusorio. Después de la precipitación anteriormente mencionada se registró el valor $p_H = 9,2$. La masa precipitada fué colocada acto seguido en una prensa de filtros y librado de esta manera a presión de la lejía madre. La tortilla filtrada se lavó inmediatamente después con agua destilada (agua condensada) parcialmente hasta que se quedó un contenido residual de alcali calculado en forma de K_2O que ascendió con relación al contenido total en hierro a 8,4 % K_2O . A continuación se secó en forma preliminar la masa lavada parcialmente hasta que se quedó un contenido residual de agua de aproximadamente 60 % H_2O ; acto seguido se moldeó esta masa activa todavía húmeda en una prensa de hilos y se obtuvo el catalizador en forma de cuerdas finísimas de un espesor de 3,5 mm. El catalizador obtenido y moldeado según las indicaciones anteriores fué secado a continuación en una temperatura de 110° , triturado y por fin pasado por un tamiz provisto de orificios del tamaño calculado.

206122



NOV 1952

410

Este catalizador fué colocado en un aparato de reducción adecuado y reducido con una mezcla de gas que contenía 75 % hidrógeno y 25 % nitrógeno, empleándose una temperatura aproximada de 310° C y una velocidad de gas lineal la cual calculada en frío representaba 1,20 m/seg. La reducción duró 90 minutos. El catalizador reducido contenía 70 % hierro libre con relación al contenido total de hierro.

415

Este catalizador que se describió en los párrafos anteriores fué puesto en marcha con 100 litros normales de gas de agua por cada litro del catalizador y hora, (CO:H₂=1:1,2) y una proporción del gas en circulación en la cual corresponde a una parte en volumen de gas fresco 3 partes en volumen de gas de reflujo en una presión de 30 Kg/cm²; se

420

obtuvo en la síntesis un producto primario con un contenido total en combinaciones ricas en oxígeno que sumaban el 64 % del producto total. Si se empleó en las mismas condiciones en lugar del gas de agua para la síntesis un gas compuesto de CO:H₂ en una proporción de 1:2, entonces aumentó el rendimiento de la reacción y se obtuvo un producto primario que

425

contenía un 73 % de combinaciones ricas en oxígeno. En un otro ensayo se empleó con un catalizador homogéneo en las mismas condiciones de trabajo una mezcla gaseosa con la

430

proporción óxido de carbono : hidrógeno = 1 : 0,85; en este caso disminuyó en el producto primario de la hidrogenación catalítica del óxido de carbono el contenido en combinaciones ricas en oxígeno hasta un 53 %. La transformación CO + H₂ ascendió en todos los casos anteriormente mencionado hasta aproximadamente un 57 %.

Ensayo 2:

435

Con una disolución caliente de sosa se precipitó de una disolución de los nitratos metálicos correspondientes



206122

440 con un valor p_H de 9,2 y se obtuvo un catalizador el cual se componía de 100 partes Fe, 10 partes Cu y 10 partes de tierra de infusorios. La masa precipitada se colocó en una prensa de filtro, separándola acto seguido a presión de la lejía madre; a continuación se lavó hasta que se quedó un contenido residual alcalino de 1 % K_2O con relación al contenido total de hierro. Acto seguido se impregnó la masa del catalizador con una disolución de carbonato potásico de tal manera, que el catalizador mostró un contenido alcalino de 7 % K_2O , calculado éste con relación al contenido total de hierro. La masa activa del catalizador se pasó a continuación a través de una criba provista de orificios adecuados y se obtuvo granos cuyo volumen eran de 3 a 4 mm; en una temperatura de $110^{\circ} C$ se secó susodicha masa definitivamente hasta que el contenido residual en agua se quedó reducido a un 6 % H_2O .

455 La reducción del catalizador en cuestión se efectuó en una temperatura de $310^{\circ} C$ durante 3 horas con una mezcla de gas que contenía 75 % hidrógeno y 23 % nitrógeno. El gas de reducción se caracterizó por una velocidad lineal de 1,4 metro/seg.; el valor de reducción de susodichos gases con relación a la totalidad de hierro y calculado de hierro libre ascendió al 7= %.

460 Este catalizador fué puesto en marcha con 100 litros gas de agua ($CO:H_2=1:1,2$) por cada litro del catalizador y hora en una presión de 20 Kg/cm^2 , dejándose pasar el gas de la síntesis en corriente directa. Se obtuvo un producto líquido de la síntesis el cual contenía aproximadamente un 62 % de combinaciones ricas en oxígeno. En un otro ensayo se empleó para la síntesis una mezcla gaseosa con las proporciones $CO:H_2=1:2,0$; en este caso el producto pri-



470

mario de la hidrogenación catalítica del óxido de carbono contenía aproximadamente 75 % de combinaciones ricas en oxígeno. En un otro ensayo se trabajó con un gas rico en óxido de carbono en las proporciones $CO : H_2 = 1 : 0,85$; en este ensayo el producto primario de la reacción contenía solamente 55 % de combinaciones ricas en oxígeno. En todos los casos anteriormente mencionado oscilaba la transformación

475

$CO+H_2$ entre 58 y 60 %.

Ensayo 3:

480

Se preparó cuatro catalizadores cuya composición fundamental era: 100 Fe, 5 Cu y 10 CaO. La elaboración de los catalizadores se efectuó de la disolución de los nitratos arriba indicados en ebullición mediante empleo de una disolución de sosa igualmente en ebullición con un valor F_H de aproximadamente 9. A continuación se lavó perfectamente la masa catalítica, eliminándose de este modo prácticamente por completo todo el álcali residual; acto seguido se impregnó susodicha masa de tal manera que a 100 partes en volumen de hierro se introdujo 10 partes calculados como K_2O en forma de

485

- | | |
|---------------|----------------|
| 1.) KOH | 3.) NaOH |
| 2.) K_2CO_3 | 4.) Na_2CO_3 |

490

La masa activa del catalizador fué secada a continuación en temperaturas entre 100 y 110° C durante 24 horas. La reducción se efectuó en una temperatura aproximada de 310° C con hidrógeno y una velocidad lineal del gas de la síntesis de 1,3 m/seg.; susodicha reducción duró 4 horas. El contenido en hierro libre estaba en todos los catalizadores entre el 45 y el 50 %. Los catalizadores anteriormente indicados se colocó para la realización de la síntesis en un horno de ensayo, teniendo cada catalizador

495



500 un volumen de 5 litros. La presión de la síntesis ascendió a 20 at.; la carga total de gas por volumen catalizador / hora = 100; la proporción para la circulación del gas, gas fresco : gas de reflujo = 1:1.

505 1.- El catalizador impregnado con KOH transformó en una temperatura para la reacción de aproximadamente 204° C 58 % CO + H₂. El producto de la reacción contenía aparte de otras combinaciones oxigenadas disueltas generalmente en la fase acuosa, también 17 % ester y 30 % alcoholes.

510 3.- Con un catalizador impregnado con NaOH se consiguió en una temperatura de 213° C una transformación de CO + H₂ que alcanzó un 59 %. El producto de la reacción contenía aparte de otras combinaciones oxigenadas disueltas generalmente en la fase acuosa aproximadamente 38 % alcoholes. El contenido en ester alcanzó aproximadamente el 10 %.

515 2.- El catalizador impregnado con K₂CO₃ transformó en una temperatura de 221° C aproximadamente 53 % de CO + H₂. El producto de la reacción contenía varias combinaciones oxigenadas, así 20 % esteres, 27 % alcoholes y las restantes combinaciones disueltas en su fase acuosa.

520 4.- Para el catalizador que se impregnó con Na₂CO₃ se empleó en la reacción una temperatura de 224° C y se consiguió una transformación CO + H₂ de aproximadamente 57 %. En el producto de la reacción se encontraron 42 % alcoholes y 7 % de esteres, además también otras combinaciones oxigenadas generalmente disuelta en la fase acuosa.

525

-REIVINDICACIONES-

Se reivindica no como propios ni nuevos, sino como no practicados en España para que sean objeto de patente de

206122



introducción los puntos siguientes:

530 1.- Peffeccionamiento introducido en el procedimiento para la obtención de productos primarios ricos en combinaciones oxigenadas mediante la hidrogenación catalítica del óxido de carbono en presencia de catalizadores de hierro, caracterizado por el hecho de que el gas de 1,2 partes en volumen de hidrógeno por cada parte en volumen de óxido de carbono, habiéndose conseguido los mejores resultados con una mezcla gaseosa cuyo contenido en hidrógeno oscilaba entre 1,5 y 2 partes en volumen por cada parte en volumen de óxido de carbono; susodicho gas se conduce a través de catalizadores de hierro precipitados que carecen de materiales de soportes o que contienen dichos materiales en cantidades que no superan de ninguna manera el 20 %; los catalizadores pueden ser activados con cobre, plata o metales pertenecientes al 5 - 7 grupo del sistema periódico; el contenido en óxido alcalino libre de los catalizadores de hierro en cuestión con relación al contenido total en hierro y calculado como K_2O es superior al 5 %, encontrándose el óptimo entre 8 - 12 % K_2O .

540 2.- Peffeccionamiento introducido en el procedimiento para la obtención de productos primarios ricos en combinaciones oxigenadas mediante la hidrogenación catalítica del óxido de carbono en presencia de catalizadores de hierro según reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se efectua el secado de los catalizadores de hierro en una temperatura entre 80 - 150° C, pudiéndose indicar como temperatura óptima 110° C; la masa activa del catalizador de hierro se queda con un contenido residual de agua que oscila entre 4 - 7 % H_2O .

550 3.- Peffeccionamiento introducido en el procedimiento para



560 la obtención de productos primarios ricos en combinaciones oxigenadas mediante la hidrogenación catalítica del óxido de carbono en presencia de catalizadores de hierro según reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que se adiciona a la masa activa de los catalizadores de hierro durante su moldeo y formación pequeñas cantidades de materiales inertes de soporte, p.ej. tierra de infusorios, masas cerámicas, tierras decolorantes y similares.

570 4.- Perfeccionamiento introducido en el procedimiento para la obtención de productos primarios ricos en combinaciones oxigenadas mediante la hidrogenación catalítica del óxido de carbono en presencia de catalizadores de hierro según reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que se efectúa la reducción de los catalizadores de hierro en cuestión con una mezcla de hidrógeno-nitrógeno o con hidrógeno puro en 250 - 350° C, siendo la temperatura óptima 300° C.

575 5.- Perfeccionamiento introducido en el procedimiento para la obtención de productos primarios ricos en combinaciones oxigenadas mediante la hidrogenación catalítica del óxido de carbono en presencia de catalizadores de hierro según reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que se emplea para la reducción un flujo de gas cuya velocidad oscila entre 30 - 150 cm/seg., habiéndose conseguido un óptimo con un flujo de 100 cm/seg.

580 6.- Perfeccionamiento introducido en el procedimiento para la obtención de productos primarios ricos en combinaciones oxigenadas mediante la hidrogenación catalítica del óxido de carbono en presencia de catalizadores de hierro según reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que los catalizadores de hierro en cuestión son reducidos tanto tiempo, hasta que su contenido en hierro libre es mayor



590 que el 60 %, consiguiéndose en el procedimiento en cuestión un óptimo con catalizadores que contienen un 80 % en hierro libre.

595 7.- Perfeccionamiento introducido en el procedimiento para la obtención de productos primarios ricos en combinaciones oxigenadas mediante la hidrogenación catalítica del óxido de carbono en presencia de catalizadores de hierro según reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por el hecho de que se trabaja en la síntesis con una presión que oscila entre 10 - 100 Kg/cm², encontrándose el óptimo entre 20 - 50 Kg/cm².

600 8.- Perfeccionamiento introducido en el procedimiento para la obtención de productos primarios ricos en combinaciones oxigenadas mediante la hidrogenación catalítica del óxido de carbono en presencia de catalizadores de hierro según reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por el hecho de que se emplea en la síntesis el gas en circulación, siendo la proporción de tal manera, que a cada parte en volumen de gas fresco corresponden 1 - 10 partes en volumen de gas de reflujo, siendo la proporción óptima aquella, en la cual corresponden a una parte en volumen de gas fresco 3 - 5 partes gas de reflujo.

610 9.- Perfeccionamiento introducido en el procedimiento para la obtención de productos primarios ricos en combinaciones oxigenadas mediante la hidrogenación catalítica del óxido de carbono en presencia de catalizadores de hierro según reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por el hecho de que la carga del catalizador se efectúa de tal manera, que a cada parte en volumen del catalizador y hora corresponden por lo menos 200 partes en volumen de gas fresco.

620 10.- Perfeccionamiento introducido en el procedimiento para



625

la obtención de productos primarios ricos en combinaciones oxigenadas mediante la hidrogenación catalítica del óxido de carbono en presencia de catalizadores de hierro según reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por el hecho de que se efectúa la síntesis en la fase líquida.

630

11.- Perfeccionamiento introducido en el procedimiento para la obtención de productos primarios ricos en combinaciones oxigenadas mediante la hidrogenación catalítica del óxido de carbono en presencia de catalizadores de hierro según reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por el hecho de que se realiza la síntesis con un catalizador suspendido por agitación.

635

12.- Perfeccionamiento introducido en el procedimiento para la obtención de productos primarios ricos en combinaciones, según reivindicaciones anteriores, caracterizado por consistir esencialmente en: "PERFECCIONAMIENTO INTRODUCIDO EN EL PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE PRODUCTOS PRIMARIOS RICOS EN COMBINACIONES OXIGENADAS MEDIANTE LA HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DEL ÓXIDO DE CARBÓN EN PRESENCIA DE CATALIZADORES DE HIERRO".

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

Madrid, noviembre 1952-

Reino de la Tierra
P. S.