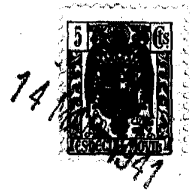


MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

P.- 1051.  
A Syr R. 478.

152150

152150



14 MAR. 1941

MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
P A T E N T E D E I N V E N C I O N  
e n  
E S P A Ñ A  
por VEINTE años

a nombre de N.V. INTERNATIONALE KOOLWATERSTOFFEN SYNTHESI  
MAATSCHAPPIJ (INTERNATIONAL HYDROCARBON SYNTHESIS COMPA-  
NY), entidad holandesa, establecida en Raamweg 34, La Ha-  
ya, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE PARA-  
FINA POR MEDIO DE SINTESIS DE MEZCLAS DE MO-  
NOXIDO DE CARBONO E HIDROGENO".

====O====O====O====O====O====O====O====O====O====O====O====O====

La presente invención concierne un procedimien-  
to para fabricar, por síntesis de mezclas de óxido de car-  
bono e hidrógeno, hidrocarburos compuestos en gran parte



152150

por parafina.

5 Ya se conoce el procedimiento por el cual, para la fabricación de parafina, se realiza la mencionada síntesis a presiones de 5-50 atmósferas mediante catalizadores de cobalto, obtenidos por precipitación, que contienen por ejemplo óxido de torio como activador y harina fósil como vehículo. En el caso más favorable se obtenía de este modo un 40-50 % en peso de los productos de la transformación en forma de parafina.

10 Aun cuando el de "parafina" no representa concepto alguno fijo desde el punto de vista técnico, en la presente Memoria descriptiva se entienden por parafina todos los hidrocarburos alifáticos de punto de ebullición superior a 320° C. obtenidos en la síntesis.

15 El contenido de cobalto de los catalizadores hasta aquí empleados para la síntesis de parafina era en general de unos 60-100 gramos por litro de masa de catalizador, mientras que los catalizadores contenían cada 100 partes en peso de cobalto unas 100-250 partes en peso de harina fósil.

20 También se propuso emplear en la síntesis de hidrocarburos más de 100 gramos de cobalto por litro de masa de catalizador.

25 Ahora bien, se comprobó que durante la producción de hidrocarburos por síntesis de mezclas de óxido de carbono e hidrógeno se pueden obtener productos con un contenido especialmente elevado de parafina de primera calidad si, trabajando a una presión comprendida entre 5 y 50 atmósferas, se emplea un catalizador que, además

30



152150

35 de un vehículo, contiene por lo menos 200 gramos de cobalto por litro de masa de catalizador y, como activador, manganeso combinado en una cantidad en peso comprendida entre un 5 y el 25 % de la cantidad en peso presente de cobalto y si en su fabricación se precipitan de correspondientes soluciones salinas, como productos intermedio, compuestos del cobalto.

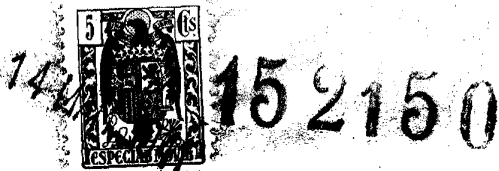
40 Convenientemente se empleen catalizadores los cuales, además de un vehículo, contienen por lo menos 300 gramos de cobalto por litro de masa de catalizador, por ejemplo 400, 500, 700, 1000 gramos o más aun de cobalto.

45 El manganeso se encuentra preferiblemente presente en forma de compuesto oxigenado, por ejemplo en forma de óxido.

50 Por el mayor contenido de cobalto empleado según la invención el catalizador contiene menos material con funciones de vehículo que los catalizadores de cobalto corrientemente empleados para la síntesis. Cuando como vehículo se emplea harina fósil se emplean en general de 10 a 20 partes en peso de la misma cada 100 partes en peso de cobalto. Además de la harina fósil son adecuados como vehículos el asbesto y los silicatos similares.

55 En la fabricación del catalizador el cobalto y el manganeso son precipitados preferiblemente de una solución de nitrato que contiene de 40 a 60 gramos de cobalto y respectivamente de manganeso por litro; la precipitación de los compuestos de cobalto y de manganeso se efectúa preferiblemente en común de correspondientes soluciones.

60



65 nes salinas. La precipitación se realiza por ejemplo con soluciones de carbonato alcalino, y especialmente mediante una solución de sosa que contiene aproximadamente 80 gramos de carbonato sódico por litro. Para la precipitación se emplean corrientemente temperaturas superiores a los 95° C; la precipitación es concluida convenientemente en menos de 3 minutos. El vehículo es convenientemente añadido inmediatamente después de la precipitación. La  
70 masa precipitada es luego separada, lavada y secada.

La masa así obtenida es sometida, ahora, a una reducción. Dicha reducción es realizada por ejemplo a temperaturas comprendidas entre 320 y 420 grados C. con hidrógeno o mezclas de hidrógeno y nitrógeno que contienen  
75 por ejemplo, un 70 % en volumen de H<sub>2</sub> y un 30 % en volumen de N<sub>2</sub>.

Después de la reducción los catalizadores pueden ser introducidos en el horno de síntesis. El catalizador puede eventualmente ser impregnado, antes de su introducción en el horno, con parafina, nitrógeno o ácido  
80 carbónico, siendo este último gas el mas conveniente.

Como hornos de síntesis pueden emplearse los aparatos adecuados para la hidrogenación a sobrepresión de óxido carbónico, y por ejemplo aquellos en los cuales  
85 está previsto un sistema de tubos de refrigeración alimentados con adecuados refrigerantes.

La duración de un catalizador es generalmente de unos 5-6 meses siendo más bien independiente de la presión empleada en la síntesis.

90 Como gas de síntesis se emplea una mezcla gaseo-



95

sa que contiene  $H_2$ , CO y eventualmente gases inertes ( $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ). La proporción entre el CO y el  $H_2$  debe encontrarse preferiblemente entre 1 : 1.8 y 1 : 2.2, siendo la proporción de 1 : 2 la más favorable. Una composición de gas corriente es por ejemplo la de aproximadamente un 53 % en volumen de  $H_2$ , 27 % en volumen de CO y 20 % en volumen de gases inertes.

100

La capacidad de rendimiento de los nuevos catalizadores compuestos por una muy elevada parte de cobalto, por poca harina fósil y por una adición, arriba mencionada de compuestos de manganeso es extraordinariamente grande. Los mismos son esencialmente más adecuados para la fabricación de mezclas de hidrocarburos ricas en parafina que los catalizadores hasta aquí descritos en este campo de actividad. Ello resalta sobre todo del hecho que provocan una gran transformación de la mezcla gaseosa de CO y  $H_2$  a temperaturas de reacción muy bajas. Ya a menos de  $170^\circ C.$ , por ejemplo entre  $160$  y  $165^\circ C.$ , se consigue con estos catalizadores, con un gas de síntesis que contiene por ejemplo por cada parte en volumen de óxido de carbono 2 partes en volumen de hidrógeno, el grado corriente de transformación de CO. Las temperaturas empleadas para la síntesis se encuentran convenientemente según la presente invención, entre  $160$  y  $185^\circ C.$

105

110

115

A consecuencia de la actividad específica del catalizador y de la baja temperatura de reacción se produce en general un elevado rendimiento en parafina hasta aquí nunca alcanzado, pudiéndose obtener productos con un 70-80 % aproximadamente de parafina.



152150

120

La síntesis puede realizarse de modo que la parafina producida salga automáticamente en gotas del catalizador.

125

La parafina obtenida posee generalmente propiedades especialmente apreciables. En contraposición al procedimiento hasta aquí empleado, se obtiene corrientemente, mediante el nuevo catalizador, una parafina que se encuentra en gran parte en forma de los hidrocarburos más altamente moleculares. Si se descompone por destilación la totalidad de la parafina producida en componentes que hierven entre 320 y 460° C. y en componentes que hierven a más de 460° C., el nuevo catalizador suministra por ejemplo hasta un 50-60 % de los productos líquidos en forma de parafina cuyo punto de ebullición se encuentra a más de 460° C., mientras que empleando los catalizadores hasta aquí conocidos no más de hasta un 30 % de los productos líquidos estaban compuestos por dicha parafina de elevado punto de ebullición.

130

135

140

Para su regeneración los catalizadores son generalmente preparados mediante una nueva precipitación. Acerca de la conducción del gas hay que decir que se trabaja preferiblemente con paso recto, pudiéndose sin embargo emplear también una síntesis de grados o de circuito.

145

Los ejemplos de realización siguientes explican más detalladamente el procedimiento.

Ejemplo de realización 1:

Durante la fabricación del catalizador se elaboró de la manera siguiente un producto intermedio compues-

14 MAR.



152150

150

to de 100 partes de Co y de 15 partes de Mn en forma de sus carbonatos y que contenía 12.5 partes de harina fósil depurada con ácido y calcinada:

155

25 gramos de Co y 3.75 gramos de Mn fueron disueltos en 500 centímetros cúbicos de agua en forma de nitratos y calentados hasta la ebullición. La solución hirviente fué añadida, removiéndose enérgicamente, a una solución de sosa, también calentada hasta la ebullición, con 61 gramos de sosa en 750 centímetros cúbicos de H<sub>2</sub>O. Inmediatamente después de la precipitación se añadieron removiendo al productos de la precipitación aproximadamente 3.5 gramos de una harina fósil depurada con ácido y calcinada. El producto de la precipitación fué filtrado en un filtro de vacío y lavado con 3 litros de agua caliente.

160

165

A continuación se secó con cuidado al aire el pastel de filtración a 75 grados C. Después de reducir durante una hora a 400° C con una mezola de hidrógeno y nitrógeno, el catalizador fué puesto en funcionamiento con gas de síntesis a 160° C. y a una presión de 10 atmósferas. La temperatura de funcionamiento fué elevada a 175° C. El paso de gas fué de 10 litros normales de gas de síntesis por 100 centímetros cúbicos de volumen del catalizador por hora. Con una transformación media de CO del 75 % se consiguió un rendimiento de 120 gramos por metro cúbico de gas transformable.

170

175

La duración del ensayo fué de 5 meses.

La composición de los productos líquidos obtenidos puede verse en el cuadro siguiente:

74/11



Horas de funcionamiento	1-552	612-1099	1099-1720	1720-2240
Bencina hasta 200° C.	21.0%	13.9%	6.1%	5.0%
Aceite Diesel 200-320° C.	20.5%	16.0%	14.7%	16.7%
Parafina blanda 320-460° C.	25.8%	22.9%	23.8%	21.5%
Parafina dura, más de 460° C.	32.7%	47.2%	55.4%	56.8%
Parafina total.	58.5%	70.1%	79.2%	78.3%

Ejemplo de realización 2:

185

Se elaboró de la manera arriba descrita un catalizador compuesto de 100 partes de Co, 15 partes de Mn y de 12.5 partes de harina fósil sin depurar, pero calcinada a 1000° C. Después de la reducción se pusieron en funcionamiento con gas de síntesis 76 centímetros cúbicos

190

de catalizador a 160° C. y a una presión de 10 atmósferas. En el transcurso de 900 horas la temperatura fué elevada hasta 164° C. El paso de gas fué de 6-8 litros normales por hora. Se obtuvieron aproximadamente 120-130 gramos de productos en total por metro cúbico de gas transformable, con una transformación de CO del 75 % y más.

195

La composición media de los productos líquidos en las primeras 1000 horas fué la siguiente:

200

Bencina hasta 200° C.	57.9 %
Aceite Diesel 200-320° C.	12.5 %
Parafina blanda 320-460° C.	22.6 %
Parafina dura, más de 460° C.	58.2 %
Parafina total.	80.8 %

205

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Alemania, el 5 de Enero de 1940, bajo el número R. 106.698 IVa/120, se acoge a los beneficios del artículo 51 del Estatuto vigente sobre Propiedad Industrial.



-----  
----- N O T A -----  
-----

152150

210 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, son los siguientes:

215 1º. Un procedimiento para la fabricación por síntesis, con mezclas de óxido de carbono e hidrógeno y a una presión de 5-50 atmósferas, de hidrocarburos compuestos en gran parte de parafina, caracterizado por emplearse un catalizador el cual además del vehículo contiene por lo menos 200 gramos de cobalto por litro de masa de catalizador y, como activador, manganeso combinado en una cantidad en peso comprendida entre el 5 y el 25 % de la cantidad en peso presente de cobalto y por precipitarse durante su fabricación, de correspondientes soluciones salinas, compuestos del cobalto como productos intermedios.

220 2º. Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 1º., caracterizado por emplearse un catalizador que contiene por lo menos 300 gramos de cobalto por litro de masa de catalizador.

230 3º. Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1º. y 2º., caracterizado por emplearse un catalizador durante cuya fabricación los compuestos de cobalto y de manganeso son precipitados en común de una solución de nitrato mediante una solución de carbonato al-



14 MAR 1941 152150

calino.

235

4º. Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 3º., caracterizado por emplearse un catalizador durante cuya fabricación la precipitación es concluida en menos de 3 minutos.

240

5º. Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1º. a 4º., caracterizado por realizarse la precipitación a temperaturas de más de 95º C.

245

6º. Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1º. a 5º., caracterizado por emplearse un catalizador que contiene el manganeso en forma de un óxido.

7º. Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1º. a 6º., caracterizado por mantenerse la temperatura de reacción entre 160 y 185º C.

8º. Un procedimiento para la fabricación de parafina por medio de síntesis de mezclas de monóxido de carbono e hidrógeno.

250

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid a 14 MAR. 1941

P. A.  
Alberio de Elizaburu

152150