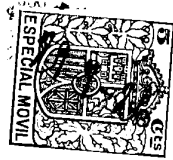




Memoria descriptiva que se acompaña á la Solicitud de Patente de Invención por VEINTE años á favor de I. G. F a r - b e n i n d u s t r i e A k t i e n g e s e l l s c h a f t, residente en Frankfurt a. M. (Alemania), por "UN PROCEDIMIENTO PARA ENNOBLECER DIVERSAS CLASES DE CARBON, ALQUITRANES, ACEITES MINERALES Y SIMILARES", presentada en el Ministerio de Trabajo, Industria y Comercio.

Es cosa sabida que los carbones de diversas clases, los alquitranes, aceites minerales, los productos de su destilación ó transformación y sus residuos, así como los cuerpos asfálticos y sustancias análogas difícilmente hidrogenables, pueden convertirse en productos líquidos de gran valor, mediante hidrógeno ó gases que lo cedan, principalmente empleando elevadas presiones y catalizadores. Sin embargo resulta difícil una transformación profunda. En el método ordinario de trabajo, en el que el hidrógeno se mezcla con las sustancias á hidrogenar con el auxilio de un agitador se presentan fácilmente coagulaciónes, las cuales dan origen á entaponamientos, é interrupciones del servicio y á otros inconvenientes.

Ahora bien, se ha demostrado que estos inconvenientes pueden suprimirse y conseguirse además un aumento en el rendimiento de las porciones apreciadas más ó menos fluidas, cuando las sustancias á ennoblecen se tratan con hidrógeno, con sustancias que lo contengan ó que lo cedan á elevada temperatura, esto es á una temperatura superior á la que se inicia la descomposición y á presiones superiores á cincuenta atmósferas, con preferencia de 100 atmósferas y más, y en estado de fina división. Los materiales á hidrogenar es conveniente emplearlos en pequeñas cantidades poniéndolos así en la cámara de reacción mantenida á una tempera-



tura elevada y en ella es lo mejor gasificarlos, convertirlos en niebla ó pulverizarlos mecánicamente auxiliándose del hidrógeno introducido. También se pueden introducir en la cámara de reacción caliente llena de hidrógeno los alquitranes, aceites minerales, ó carbón finamente dividido con gases indiferentes ó con substancias fácilmente vaporizables ó bien sin estas llevarlos á la cámara mediante un dispositivo adecuado, por ejemplo, mediante boquillas y similares. En casos especiales tiene ventaja algun recalentamiento local del punto de vaporización ó división para completar el efecto. También se pueden exponer al tratamiento con hidrógeno ó con gases que lo cedan las substancias de partida en capas delgadas, pudiéndose producir los gases sobre cuerpos de gran superficie, especialmente de naturaleza metálica que no sean atacados químicamente, y que contengan superficies lisas. Por ejemplo, la substancia á ennoblecere se conduce en capa delgada sobre una superficie helicoidal ó sobre una banda ondulada ó similar á través de la cámara de reacción. También se puede emplear un haz de cintas ó barras onduladas ó similares, cuando se tiene cuidado de que no pueda acumularse ningun liquido. La superficie de los cuerpos muy extendidos se compone con preferencia de metal de acción catalítica ó de substancias que no provoquen la formación de cok ni de metano. Para elevar la eficacia puede adoptarse aun otras medidas, como por ejemplo, un movimiento mecánico, haciendo girar los cuerpos de gran superficie. En este método es muchas veces ventajoso el agregar á la substancia de partida otras substancias sólidas, con preferencia en forma de lodos, las cuales aumenten la superficie de ataque para el hidrógeno, por ejemplo magnesia, serrin, tierra de Fuller y similares, ya sean solos ya juntamente con catalizadores sólidos.



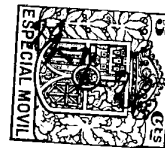
Se puede también conseguir una fina división y rápida gasificación de las sustancias á hidrogenar, haciendo penetrar los gases empleados en el tratamiento á través de una masa de finos poros en la substancia que se ha de tratar. Esta masa porosa puede ser continua en trozos sueltos de cristal, cuarzo, arcilla, metal, carbón, etcetera y mantenerse fría ó calentarse hasta la temperatura de reacción ó por encima de ella. Por ejemplo, de esta forma un liquido á tratarse mezcla intimamente y el gas se pone en contacto con el mismo en finisima división. El tamaño de las burbujas de gas que penetran y la cantidad á incorporar de este puede variarse en grado considerable gracias al tamaño de los poros y al espesor de la capa porosa y también por la diferencia de presiones ó por la velocidad de corriente. Así por ejemplo, al transformar aceites medios con el auxilio de hidrógeno en bencinas, la porosidad de la masa de paso y con ello la velocidad de paso del gas se puede regular de manera que se origine un conjunto completamente espumoso, que garantice un contacto íntimo de las burbujas de liquido con el gas á reaccionar. Gracias á dispositivos convenientemente insertos, como superficies de choque, placas perforadas y similares, puede limitarse la altura de ascenso de la substancia á tratar. También se puede construir como capa porosa solamente una parte de la base sobre la que descansa la substancia á tratar, con lo cual se puede conseguir un movimiento circulatorio regulado por ejemplo dentro del liquido ó del conjunto espumoso. En ciertas circunstancias solo es necesario el hacer pasar á través de la capa porosa una parte del gas empleado.

Estas y otras disposiciones análogas pueden emplearse aisladas ó en combinación con el fin de conseguir una división finisima y una gasificación rápida. Con preferencia se evitarán su-



perficias de choque ó rebote en las que pueda precipitarse antes de tiempo el producto aun no ennoblecido. Al cuerpo que se ha de hidrogenar ó al gas de la reacción pueden incorporarse substancias que actuen favorablemente sobre la última.

Se ha demostrado además como ventajoso al transformar las diversas clases de carbón, los alquitranes, aceites minerales, etcetera, en combinaciones orgánicas de gran valor á temperatura elevada y con preferencia bajo presión, el cuidar de que la presión parcial de los productos originados de bajo punto de ebullición en la cámara de reacción permanezca muy baja, ó sea que exista hidrógeno en gran exceso. La presión parcial en los productos á obtener no debe ser superior al 10 % de la presión total con preferencia de 1 á 5 % de esta, por ejemplo, en una presión de 200 atmósferas no deberá ser superior á 5 á 20 atmósferas. Se trabaja con gases de corriente, con preferencia en circulación manteniéndose invariable la presión empleada en cada caso. Si se quiere conservar siempre muy pequeña la presión parcial de los productos ennoblecidos, entonces se deben escoger correspondientemente la velocidad de la corriente, la cantidad de material de partida empleado y la temperatura. Trabajándose en circulación el hidrógeno ó los gases que lo contengan pueden servir después de repuestos convenientemente para la fina división de una pequeña cantidad de material de partida y para su hidrogenación. En caso de emplearse material sólido de partida, como por ejemplo, las diversas clases de carbón se introduce este con preferencia en la cámara de reacción en estado de lodo y se le conduce en ella en contra-corriente al gas hidrogenador por el que queda bañado. Los residuos ó las porciones no ennoblecidas ó proyectadas á las paredes se recogen dado el caso con el auxilio de un dispositivo especial, se dividen de nuevo finamente en la forma descrita y luego se eliminan separando los lodos. Las porciones que en un



solo tratamiento no se han trabajado suficientemente, pueden tambien trabajarse despues en otros hornos acoplados en serie ó bien bombearse en ciclo bajo presión elevada, sustituyendo la porción ya trabajada mediante nueva substancia y cuidando de evacuar en forma conveniente el residuo ó las cenizas.

Las precipitaciones de porciones de elevado punto de ebullición ó sólidas, por ejemplo de parafinas de elevado punto de ebullición, en las paredes ó en otras superficies de choque de la cámara de reacción, son muchas veces difíciles de eliminar y conducen facilmente á perturbaciones, por perjudicar los contactos, por entaponamientos y formación de cok. Pero se ha descubierto que tambien pueden evitarse de antemano cuando se somete al tratamiento tal material de partida que destile dentro de limites de ebullición relativamente próximos. Al tratar substancias de partilas sólidas, como diversas clase de carbón, asfaltos, resinas, pez y otros residuos sólidos de aceites minerales, alquitranes, etcetera se deben transformar primero por los métodos conocidos como destilación seca, destilación á baja temperatura, hidrogenación, etcetera, parcial ó totalmente en productos líquidos y luego estos aceites brutos ú otros betunes ya de antemano líquidos se descomponen en fracciones de limites próximos de ebullición, eligiendo adecuadamente las condiciones correspondientes á su composición, sometiéndolos solos ó en mezclas adecuadas á la hidrogenación bajo presión.

Se puede sin embargo, proceder de manera que se emplean substancias con limites de ebullición lejanos, especialmente cuando á fracciones determinadas se agreguen otras substancias que total ó parcialmente hiervan fuera de los limites de ebullición de las fracciones á ennoblecer y estas se someten á un tratamiento previo, por ejemplo al cracking ó á la hidrogenación á

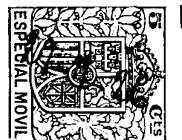


presión en tal forma que se conviertan en productos con los límites de ebullición deseados, los cuales se tratan luego en el mismo aparato ó en otro separado. Con preferencia las fracciones de elevado punto de ebullición se tratan en fina división en estado fluido y las de punto de ebullición más bajo en estado de vapor.

Ofrece ventajas especiales el someter al tratamiento presente las fracciones de punto de ebullición medio de la clase parecida á los aceites medios, en general con un punto de ebullición entre 200 á 350° en forma de vapor, á la hidrogenación bajo presión. En esta forma, el presente procedimiento puede realizarse durante muy largo tiempo en escala industrial, sin que se presente ninguna perturbación por formarse porciones de elevado punto de ebullición ó sólidas y con excelentes rendimientos en hidrocarburos de bajo punto de ebullición de la clase de las bencinas.

Se prestan muy especialmente los aceites medios que se obtienen por tratamiento de transformación de los productos líquidos de elevado punto de ebullición, por ejemplo mediante cracking con ó sin masas de contacto ó mediante hidrogenación con ó sin el empleo de presión y contactos y correspondiente fraccionamiento.

Pueden también evitarse las precipitaciones perjudiciales tratando alternativa y sucesivamente diversas clases de sustancias de partida. Al momento que disminuye la formación de productos convenientes, especialmente de bajo punto de ebullición empleando un material de partida determinado, se emplea otro distinto, que sea diverso por su composición de la substancia precedente. Así pueden tratarse alternativamente materiales de partida sólidos y líquidos, pero con preferencia líquidos alternativamente de distinta naturaleza, por ejemplo alternativamente aceites de alquitran y petroleos, ó alternativamente otros petróleos



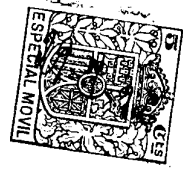
de distinta procedencia ó fracciones de los mismos. Trabajando con masas de contacto se emplean por ejemplo las de clase porosa, como por ejemplo las más diversas clases porosas de carbón, como carbón activo, carbón de madera apagado, además silicatos, especialmente hidrosilicatos, ácido silícico activo y otras sustancias porosas. De otras masas de contacto mencionaremos por ejemplo el molibdeno, cromo, wolfram, urano, ó principalmente elementos del grupo 4, 3 y 2 del sistema periodico ó sus combinaciones, eventualmente con los aditamentos más diversos, por ejemplo de álcalis, ó de elementos del grupo 7 y 8, por ejemplo mezclas de cobre, hierro, cobalto y sus combinaciones.

Los aparatos en todas las partes que se ponen en contacto con gases calientes de la reacción se revestirán con preferencia de tal material ó se harán de tal material que no favorezca la separación de carbón ni la formación de metano y que sea insensible al ataque del azufre.

El hidrógeno empleado en el proceso puede reemplazarse por vapor de agua ó por mezclas de vapor de agua y de hidrógeno. Además de una hidrogenación más rápida y de suprimirse prácticamente el peligro de la coquificación, se consigue así la ventaja especial de que se limita considerablemente la formación del metano relativamente sin valor y que impide grandemente el trabajar en ciclo.

#### EJEMPLO I.

Alquitran de lignito se conduce sobre una masa de contacto de wolfram á una presión de 200 atmósferas y á 450° con hidrógeno en exceso en estado de fina pulverización. Los productos que se separan detrás del horno son muy fluidos, de color claro y contienen de 30 á 40 % de bencinas que hierven hasta 150°.



Trabajando de esta forma no se observa ninguna formación de cok aun despues de larguísima duración del servicio, mientras que trabajando con una masa líquida no pulverizada se separa fácilmente carbón en los puntos sobrecalentados que son inevitables. Además, por efecto de la pulverización se aumenta la cantidad de paso, pues gracias á la fina división se consigue una mezcla íntima con el gas reductor y mayores superficies de reacción.

#### EJEMPLO II.

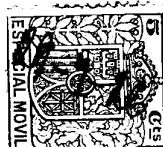
Una mezcla de una parte de lignito de Alemania central que contiene 40 % de agua, con dos partes de aceite bruto Elwerather se pulveriza al introducirlo en un horno bajo una presión de 200 atmósferas y se trata á 450° con una mezcla de nitrógeno é hidrógeno. El carbón se transforma en tiempo breve casi totalmente en productos líquidos de gran valor. El horno puede mantenerse en servicio durante largo tiempo sin ninguna separación perturbadora de carbón y permite una carga considerablemente mayor que cuando se trabaja sin pulverización.

#### EJEMPLO III.

Aceite bruto Elwerather se pulveriza finamente á 450° y bajo 200 atmósferas de presión en corriente de hidrógeno, haciendolo pasar por la cámara de reacción. Se trabaja con hidrógeno en exceso. Los productos que no se arrastran en la corriente de hidrógeno se recogen y se someten de nuevo al tratamiento. Al enfriar los vapores detras de la cámara de reacción, se condensa un producto muy fluido que contiene de 60 á 70 % de bencina. No tiene lugar separación de carbón.

#### EJEMPLO IV.

En una cámara de reacción vertical de elevada presión, cuyas partes calientes se hacen de aluminio ó se revisten del mismo, se hace pasar á 200 atmósferas de presión y á 450 - 475° en hi-



hidrógeno en exceso y en la misma ó en corriente contraria aceite de Panuco, el cual se inyecta á presión en el horno y se conduce por encima de una chapa de aluminio dispuesta en forma de hélice.

Al enfriar los vapores que abandonan el horno, se obtiene un producto que se compone de 70 á 80 % de bencina. El hidrógeno puede bombearse en ciclo. Las porciones de más elevado punto de ebullición se pueden tratar nuevamente ó elaborarse en otra forma por ejemplo para aceites lubricantes. En el horno no tiene lugar ninguna separación de carbón y la pérdida por formación de gases es muy pequeña.

Al aceite pueden incorporarse contactos, por ejemplo acido molibdico y similares.

#### EJEMPLO V.

En unos aparatos, cuyas partes calientes están revestidas de una aleación hecha en fusión al vacío y de aproximadamente 10 % de cromo, 2 % de molibdeno, 10 % de cobalto y aproximadamente 70% de hierro se trata continuamente un aceite medio sobre una placa porosa hecha de polvo de cristal concrecionado, mientras que á través de esta placa porosa se hace pasar por abajo hidrógeno. Según la velocidad de la corriente o se forma un torbellino intenso ó una masa espumosa. Cuando las substancias de la reacción se calientan á unos 550° se obtiene un producto con rendimiento casi cuantitativo, cuya curva de ebullición queda 30° más baja y el cual contiene aproximadamente 25% de bencina. Agregando contactos se puede aumentar considerablemente la eficacia. Después de separar la bencina el producto puede tratarse nuevamente. Mediante dispositivos insertos convenientemente, como superficies de choque, placas perforadas y similares, puede limitarse la altura de ascenso de la substancia á tratar.

#### EJEMPLO VI.

Papilla de carbón, hecha de una parte de lignito con 5 á 10%



de humedad y con una parte de aceite pesado de antraceno se hace pasar á través del horno vertical cuyas partes calientes estan revestidas de aluminio, agregando 1% de bauxita, á 450° bajo 200 atmósferas de presión total, en división finisima con hidrógeno en corriente, calentado de antemano hasta casi la temperatura de reacción y con tal exceso que á un litro de papilla de carbón correspondan de 12  $\text{álm}^3$  de hidrógeno.

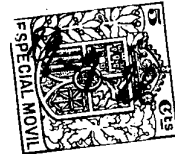
Liquidando se obtiene de 80 á 85 % proximately del contenido en carbono del carbón, enfriando detrás del horno un producto liquido que además de unos 10 % de bencina contiene 60 % de aceites medios, suprimiéndose en absoluto la separación de carbón en el horno y no teniendo lugar prácticamente ninguna formación de metano. El residuo sólido se elimina del horno en forma adecuada y el hidrógeno se bombea en ciclo reponiendo la porción consumida por gases de refresco.

#### EJEMPLO VII.

La fracción media de un aceite bruto Elwerather con pequeñas cantidades de elementos de elevado punto de ebullición se pulveriza finamente en proceso continuo en una corriente de hidrógeno en exceso á 480° y una presión de 200 atmósferas, haciéndole pasar sobre carbón activo. Despues de algun tiempo se observa un cansancio del contacto, pues el contenido porcentual de bencina descende de 70-90 % á 40-50%. Se presentan además ciertas condensaciones que deben separarse como lodo.

Pero si ahora se cambia el producto tratando como material de partida, por ejemplo, un producto de hidrogenación del mismo material de partida que hierva á 200° ó un alquitrán de lignito, en el mismo horno, entonces el rendimiento en bencinas vuelve á subir aproximadamente al valor anterior.





6°- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 á 5, caracterizado porque de las substancias á tratar se preparan de cualquier forma fracciones con límites de ebullición relativamente próximos, con preferencia con punto medio de ebullición á modo de los aceites medios y estas porciones se tratan por el método indicado en los puntos 1 á 5.

7°- Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 6, caracterizado porque se emplean de antemano substancias con límites de ebullición muy separados y estas agregando contactos adecuados se transforman primero en productos con límite de ebullición próximo, mediante hidrógeno ó gases que lo cedan bajo presión.

8°- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 á 7, caracterizado porque al reducirse la formación de los productos deseados se cambia de material de partida.

9°- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 á 8, caracterizado porque el hidrógeno consumido en el proceso se reemplaza por mezclas de vapor de agua é hidrógeno ó por vapor de agua únicamente.

Esta patente recae sobre "Un procedimiento para ennoblecer diversas clases de carbón, alquitranes, aceites minerales y similares", como queda descrito en la presente memoria y caracterizado en la anterior Nota.

Madrid 29 de Julio de 1926.