

Como materias primas se consideran, por ejemplo: combustibles fósiles, como hulla, lignito, madera, turba, etc.; productos obtenidos por destilación, extracción, hidratación, cuarteo, división (descomposición) y otros tratamientos de los mismos o de sus componentes, como los productos de la carbonización de madera, aceites de alquitrán, aceites de alquitrán de lignito; y los productos de transformación obtenidos además, por ejemplo, mediante hidratación e cuarteo. Otras materias primas son también aceites minerales y betunes de las clases mas diversas, como aceites de tierra, de esquisto, asfalto, cera fósil, celulosa, materias celulósicas, ligniníferas y sus análogos, así como los productos de ellas recuperados.



Un tratamiento por hidratación de tales materias primas se efectúa generalmente hoy sometiéndolas a la acción del hidrógeno o de mezclas gaseosas hidrogenadas, a presión ordinaria o aumentada y temperatura alta, en presencia o en ausencia de catalizadores. El azufre y ciertas asociaciones sulfurosas se consideran hoy bajo este aspecto como tóxicos catalizadores molestos. Por consiguiente, ha habido que someter las materias primas sulfuradas, como los aceites de alquitrán, por ejemplo, antes de hidratarlas, a una desulfuración muy complicada y costosa. Otros trabajos han tendido a eliminar los efectos nocivos del azufre y sus asociaciones mediante el hallazgo de catalizadores "sulfoestables".

Minuciosos ensayos han proporcionado ahora la sorpresa de que usando en proporciones adecuadas ciertas asociaciones sulfurosas, con la coope-

ración de otros determinados catalizadores, puede influirse muy favorablemente la hidratación destructora, trabajando a altas presiones y temperaturas aumentadas y con exceso de hidrógeno o con gases que lo contengan e lo suministren en exceso en las condiciones de reacción. Como catalizadores en el sentido del presente invento se han considerado el hidrógeno sulfurado o materias sulfurosas que en las condiciones dadas de reacción puedan formarlas. Tales son, entre otras, las asociaciones de azufre fácilmente descomponibles en las condiciones dadas de trabajo, por ejemplo, sulfuros alcalinos o alcalinoterosos y sustancias igualmente de fácil descomposición, que contengan azufre en combinación orgánica, como el tiofeno, así como el sulfuro de carbono, y además, en primer lugar, el mismo azufre.



82

Si el tratamiento de las materias primas de las clases mencionadas por el hidrógeno se efectúa en presencia de cantidades apropiadas de hidrógeno sulfurado o de materias que lo proporcionen, así como en la de catalizadores como el molibdeno, el wolframio o sus asociaciones, se consiguen ventajas imposibles de obtener con los catalizadores conocidos, por ejemplo, asociaciones de molibdeno o wolframio solamente. Tales combinaciones de catalizadores permiten aumentar el rendimiento total o el de determinados productos, como los hidrocarburos de fácil ebullición, u obtener productos de reducida proporción de hidrocarburos nocivos no saturados, o impedir o disminuir considerablemente trastornos como la eliminación de carbono, la formación de resina, e reducir continuamente a hidrocarburos los fenoles

que pueda haber presentes. Especialmente se ha visto que es posible producir mezclas de hidrocarburos técnicamente puras, susceptibles de inmediato empleo, esto es, sin ulterior refino, como combustibles para motores, lubricantes, disolventes, materias primas para la industria orgánica, etc. Tales productos, susceptibles de obtener por el presente procedimiento, deben sus apreciables propiedades a la circunstancia de estar compuestos casi por completo de hidrocarburos saturados alifáticos, aromáticos e hidroaromáticos, y prácticamente libres de asociaciones oxigenadas, sulfurosas y nitrogenadas, a la vez que sólo contienen en cantidades muy pequeñas hidrocarburos no saturados.



Para el éxito es esencial disponer de azufre durante la reacción en forma de hidrógeno sulfurado. Se ha visto, por ejemplo, que la combinación del azufre con metales pesados, como los del grupo del hierro, en forma de los sulfuros resultantes en las condiciones de reacción, y aun la combinación completa del azufre con el mismo molibdeno, en forma de sulfuro de molibdeno, frustra el éxito catalítico buscado. En consecuencia, si se emplean como catalizadores molibdeno y azufre elemental, para lograr un efecto favorable hay que emplear más azufre del necesario para combinar la asociación MoS_2 . Si se trabaja en recipientes de reacción nuevos, por ejemplo, de hierro, cuyas paredes pueden aún combinar cantidades apreciables de azufre, han de tenerse en cuenta estos particulares y se agregará un suplemento de azufre o de asociaciones sulfu-

rosas.

Para alcanzar el éxito no basta, sin embargo, que esté presente el hidrógeno sulfurado en una proporción cualquiera; por el contrario, en cada caso deberá ajustarse la cantidad de hidrógeno sulfurado de manera que la acción catalítica haga su aparición y la reacción se desarrolle en las condiciones de trabajo convenientes cada vez. Las proporciones favorables a la reacción dependen, entre otras cosas, de la naturaleza, especialmente del carácter químico del material en tratamiento, y de la clase y cantidad de los catalizadores empleados con el hidrógeno sulfurado. En general, estas proporciones oscilan entre 1 y 12 partes de hidrógeno sulfurado por 100 partes de materias primas. Cuando se emplean, por ejemplo, 2 partes de ácido molibdeno por 100 de materia prima, resulta en general ventajoso utilizar 1 a 6 partes de hidrógeno sulfurado. Las proporciones mejores deben mantenerse dentro de estos límites, ajustadas a cada materia prima. Por ejemplo, para el aceite de alquitrán de madera de haya, ha dado buen resultado la presencia de 3% de hidrógeno sulfurado durante la reacción, y para un aceite de alquitrán de generador de lignito, el efecto buscado se obtuvo con la presencia de 1,5% de hidrógeno sulfurado. Cuando se traspasan por defecto o por exceso tales valores, los resultados obtenidos son menos satisfactorios.

Si se tratan materias primas sulfuradas, como, por ejemplo, aceites de alquitrán, el azufre combinado orgánicamente, que en las condiciones dadas puede proporcionar hidrógeno sulfurado, debe te-



nerse en cuenta. En consecuencia, en estos casos deberá medirse el suplemento de azufre, por ejemplo, de manera que la cantidad total del hidrógeno sulfurado disponible durante la reacción caiga dentro de los límites en que se comprenden los efectos que más favorecen la reacción. En casos determinados, como en el tratamiento de materias primas que sean por sí mismas asociaciones sulfurosas productoras de hidrógeno sulfurado en ventajosa proporción, puede prescindirse de suplemento especial. Cuando se tratan materias primas muy ricas en azufre, la cantidad de azufre más ventajosa puede obtenerse también, por ejemplo, mediante mezcla con una materia prima pobre en azufre.



El efecto favorable del hidrógeno sulfurado consiste, entre otras cosas, según se ha comprobado, en que favorece la deposición de nitrógeno tanto en elefinas como en hidrocarburos cíclicos no saturados, a la vez que la división de los hidrocarburos saturados que se forman. Esto contribuye a la formación de productos valiosos, principalmente líquidos de baja ebullición, y se opone a los procesos de descomposición indeseados, que dan lugar a la formación de gas y a la separación de cok, por ejemplo. La acción peculiar del hidrógeno sulfurado se produce especialmente de manera ventajosa al hidratar pez y aceites de alquitrán, como el de madera de haya o de lignito. Si se hidratan tales materias primas utilizando los catalizadores habituales hasta ahora, los productos de la hidroxidación siguen conteniendo cantidades más o menos considerables de asociaciones oxigenadas, nitrogenadas o sulfuradas, lo

que lleva a colegir que ciertos componentes de estas materias primas dificultan la acción reductora propia de los catalizadores. Si se emplea en combinación hidrógeno sulfurado con ciertos otros catalizadores, por ejemplo, asociaciones de molibdeno y de wolframio, la reducción de los fenoles, por ejemplo, en virtud de la presencia del hidrógeno sulfurado, se activa sobremedida, por el contrario, permitiendo obtener productos prácticamente limpios de oxígeno, nitrógeno y azufre.

Como ya se ha dicho, los mejores efectos del hidrógeno sulfurado se producen dentro de ciertos límites dependientes de las materias primas y de las condiciones de trabajo. Cuando estos límites se traspasan, tales efectos retroceden, y pueden surgir ciertos procesos inconvenientes, por ejemplo, efectos de polimerización. También deben evitarse cantidades excesivas de hidrógeno sulfurado, porque, aparte los efectos de polimerización y sus análogos, pueden presentarse otros inconvenientes, por ejemplo, en cuanto a la desulfuración del gas final y la regeneración del hidrógeno sulfurado.

Ya se ha propuesto varias veces llevar tales reacciones en presencia de diversos catalizadores. Pero la cuestión no consiste solamente en el empleo de varios catalizadores útiles combinados entre sí, para conseguir desde luego un aumento de eficacia. Por ejemplo, una combinación de asociaciones de molibdeno con asociaciones de nitrógeno, como el amoníaco, es desfavorable, en tanto que combinando asociaciones de molibdeno con hidrógeno sulfurado, siempre que este último se emplee en pro-



porciones apropiadas, se consiguen crecidos aumentos de eficacia, a los que puede llegarse en distintas direcciones.

Otros ensayos han probado que los efectos catalizadores del hidrógeno sulfurado o de asociaciones que lo suministren, en combinación con molibdeno, wolframio o sus asociaciones, como el ácido molibdeno, molibdatos, ácido wolfrámico, wolframatos, etc. pueden aumentarse aún más por la cooperación de catalizadores auxiliares (activadores). Como tales pueden citarse el ácido bórico y asociaciones del mismo, por ejemplo, boratos, así como ciertas asociaciones del cromo, como el óxido de cromo. La eficacia de los catalizadores auxiliares dependen entre otras cosas, de la clase de las materias primas y de la índole y cantidad de los catalizadores utilizados.



2

Los catalizadores o activadores pueden también aplicarse ventajosamente vehículos o soportes de material apropiado.

Al poner en práctica el invento puede procederse, por ejemplo, en trabajo intermitente calentando a presión la materia prima con un exceso de hidrógeno o de gases hidrogenados, así como los catalizadores, en un aparato apropiado, que puede ser un autoclave de agitación o giratorio. Las temperaturas de reacción más conveniente están situadas generalmente entre los 250 y los 700°C, y con preferencia entre 350 y 550°, y las presiones de trabajo por encima de 50 atmósferas, y con preferencia entre 100 y 500; la reacción suele terminar antes de una hora. El hidrógeno, o la mezcla gaseosa reductora, debe utilizarse con bastante exceso, para

que haya siempre hidrógeno en cantidades dobles o triples que las consumidas por la hidratación destructora.

Las proporciones de cantidad pueden fijarse mejor mediante ensayos previos. Como regla general diremos que las temperaturas elevadas de trabajo requieren grandes cantidades de hidrógeno, para contener la deshidratación. Por lo demás, las condiciones, y en especial las relaciones cuantitativas han de calcularse de modo que la presión máxima durante la reacción no sea inferior a 100 atmósferas. Durante el encendido, la presión interior sube a un límite máximo (máxima presión), que suele coincidir con el acceso a la temperatura máxima. Seguidamente desciende otra vez la presión, manteniéndose la misma temperatura, la presión máxima, según se ha visto, es un signo característico de la marcha de la reacción. Terminada ésta, se dejan escapar los gases y vapores, y en su caso se condensan en diversas fracciones.

En trabajo continuo, las materias primas se pasan por un autoclave lleno del catalizador sólido y calentado a la temperatura de reacción. Estas materias primas pueden tener forma de gases, vapores, líquidos, o sólidos y líquidos pulverizados, o bien la de mezclas de sustancias sólidas y líquidas, como, por ejemplo, pastas, y se emplean con cantidades apropiadas de hidrógeno o gases hidrogenados, hidrógeno sulfurado o materias que lo suministran, y principalmente azufre elemental. Se recomienda en general una presión de 100 a 300 atmósferas. En este caso hay que advertir que la proporción de



120

materia prima, hidrógeno e hidrógeno sulfurado durante la reacción, así como la velocidad de circulación de toda la mezcla de gas y vapor permanece constante en toda la cámara de reacción, y que el contenido en hidrógeno sulfurado se mantiene durante el proceso dentro de los límites favorables a la reacción.

EJEMPLOS.

1°. - 300 gramos de una fracción de aceite de alquitrán de haya que hierva entre 180 y 237°, de la cual un 60 % se disuelven en una lejía de sosa al 14%, se calientan en un autoclave giratorio de 4 litros de capacidad con 12 gramos (4%) de azufre, o la cantidad equivalente de sulfuro de carbono, y con 6 gramos (2%) de ácido molibdénico, a 450°, durante una hora, siendo la presión inicial de 125 atmósferas. Como presión máxima se establece a 375° la de 250 atmósferas, y como presión final 238 atmósferas, y 58 después de enfriar. El producto que queda en el autoclave después de enfriar y dar salida al gas se compone de 210 gramos de aceite y 55 gramos de agua, que forman dos capas. El aceite tiene un peso específico de 9,789, y no da con FeCl_3 ninguna reacción de fenol. En una lejía al 14% se disuelve 0,5%. El producto contiene 2,8% de asociaciones no saturadas. Al destilar pasan a 150° 88,2%, y a 200° 96,2%. El aceite es claro como el agua, y no se altera aún en reposo.

La superioridad de la combinación de catalizadores hidrógeno sulfurado y molibdeno, frente al molibdeno como catalizador único resulta evidente de un ensayo comparativo con 300 gramos del mismo aceite, con adición de 6 gramos (2%) de ácido



molibdeno sin azufre, siendo las demás condiciones de la prueba iguales. En este caso, después de llegar a una presión máxima de 292 atmósferas a 410° y a una presión final de 270 atmósferas, y de 73 después de enfriar, se obtiene, con 51 gramos de agua, 218 gramos de un aceite verdoso, de un peso específico de 0,858, del que se disuelve un 15,5% en una lejía al 14%. El aceite contiene 8,3% de asociaciones no saturadas y da al destilar a 150° 62,2%, y a 200° 89,2%. Al poco tiempo se oscurece mucho.

2°. - Un alquitrán primitivo de lignito húngaro (de-Berente), con un contenido de 272% de azufre, da, en las condiciones arriba mencionadas de ensayo, y en presencia de 1% de azufre, 2% de ácido molibdénico y 0,5% de ácido bórico, sin separación apreciable de cok, un rendimiento de aceite de 78,8%.

Empleando como catalizador, en iguales condiciones de ensayo, por lo demás, 2% de ácido molibdénico y 0,5% de ácido bórico (sin adición de azufre), se obtiene un rendimiento de aceite de 63,0% tan sólo, con intensa separación de cok.

3°. - 300 gramos de un aceite de alquitrán de generador de lignito (peso específico 0,944; contenido en azufre 1,88%; 16% solubilidad en lejía al 14%) se calientan con 3 gramos (1%) de azufre y 6 gramos (2%) de ácido molibdénico con hidrógeno, durante una hora, a 450°. Presión inicial 125 atmósferas, máxima 274, a 400° presión final 246 atmósferas, después de enfriar 66 atmósferas. Se obtienen 18 gramos de agua con 217 gramos de un



aceite claro como el agua, con un peso específico de 0,813. No hay partículas solubles en lejía de sosa. A 200°, pasa por destilación 79%.

4°. - Un alquitrán primitivo de lignito húngaro, con 2,92% de azufre, se hidrata a 440°, durante una hora, como ya se ha descrito, con 2% de ácido molibdénico y 0,5% de ácido bórico. Se obtiene un producto claro como el agua, de un peso específico de 0,793, sin partículas solubles en lejía, y con un contenido de 45% de hidrocarburos aromáticos. Al destilar pasa un 63,2% a 150°, 84,7% a 200°.



5°. - Tratando el alquitrán primitivo del ejemplo 4°, en presencia de 2% de ácido molibdénico y 0,6% de ácido bórico, a 400° durante una hora con hidrógeno, se obtiene como producto final una masa blanca que contiene 8,5% de parafina que puede aislarse desde luego exprimiendo. De este producto hierve un 15,5% a 150°. 31,3% a 200°.

6°. - Un alquitrán quemado de lignito, con 1,08% de azufre, se trata con hidrógeno, durante una hora, a 450°, en presencia de 5% de ácido molibdénico y 2% de ácido wolfrámico, agregando 2% de azufre. Al hidratar se emplearon 2250 litros de hidrógeno por 1000 gramos de materia prima, y se consumieron 700 litros por 1000 gramos. El producto es un aceite de 0,787 de peso específico, limpio de fenoles, y que da una fracción de 52,0% a 150°.

7°. - El mismo alquitrán se calentó con 2% de ácido molibdénico, 14% de azufre y 4% de hidróxido de cromo, a 400°C., durante una hora, en

unión de 1700 litros de hidrógeno por 1000 gramos de materia prima. Se obtiene una masa verdosa, que contiene 17% de parafina y da a 150° una fracción de 1,8%. De la masa puede obtenerse exprimiendo una parafina blanca y limpia.

8°. - Una parafina cruda de alquitrán de lignito se trató a 400° en presencia de 2% de ácido molibdénico y 4% de azufre, con 4% de hidróxido de cromo, con 1300 litros de hidrógeno por 1000 gramos. El producto es una parafina blanca, con un rendimiento de 100%.

9°. - 250 gramos de tricresol técnico, con 0,87% de azufre, se calientan con 5% de ácido wolfrámico y 2% de azufre durante una hora a 480°, con hidrógeno. Se obtienen así 40 gramos de agua y 205 gramos de un aceite claro como el agua, de peso específico 0,852, del que se destila un 94% a 150°.

10°. - Un aceite de alquitrán quemado de lignito inglés, de un peso específico de 0,965, y del cual se disuelve un 60,4% en lejía al 14%, se trata durante una hora a 450° con hidrógeno, en presencia de 2% de ácido molibdénico y 2% de azufre. El producto es un aceite claro como el agua, de 0,811 de peso específico, con un 55,0% de hidrocarburos aromáticos, y que a 150°C de una fracción de 76,5%.

11°. - Un aceite crudo mexicano (aceite de pamuco), que a 200° de una fracción de 8,5%, se trata con hidrógeno a 450°C., en presencia de 2% de ácido molibdénico, 2% de azufre y 2% de ácido wolfrámico. El producto de una fracción de 32,5% a



150°.. y de 49,5% a 200°.

Ya es conocido el empleo de asociaciones de molibdeno y wolframio, a veces mezclados con otros catalizadores, por ejemplo, hierro, cobalto, etc., para la práctica de tales procedimientos. Estas masas de contacto, por lo que se ha dicho de ellas, acusan una notable inmunidad a los venenos catalíticos, especialmente al azufre. El presente invento descansa, por el contrario, en el nuevo hallazgo de que empleando cantidades apropiadas de hidrógeno sulfurado y materias que lo suministren, especialmente azufre en combinación con molibdeno, wolframio y sus asociaciones, pueden obtenerse ventajas muy apreciables.



9.2

Es sabido además que se emplean mezclas gaseosas hidrogenadas para efectuar estos procedimientos, las cuales, además de hidrógeno, contienen también sustancias como hidrógeno, óxido de carbono, bióxido de carbono, hidrógeno sulfurado, vapor de agua, metano, etc., constituyendo el hidrógeno sulfurado un equivalente de los gases inertes, como el nitrógeno y el bióxido de carbono, o de gases muy nocivos, como el monóxido de carbono. La posibilidad de obtener efectos especiales por el empleo combinado de ciertas cantidades de hidrógeno sulfurado con una proporción también de otros estabilizadores, como son las asociaciones de molibdeno y de wolframio, se deducía tanto menos del reconocimiento de la utilidad de mezclas gaseosas hidro-sulfuradas cuanto que el azufre y ciertas asociaciones sulfuradas se tienen por tóxicos catalizadores.

Por lo demás, el éxito del presente invento se consigue única y exclusivamente por el empleo de cantidades determinadas de hidrógeno sulfurado, ajustadas a cada caso particular.

También se ha propuesto usar como catalizador el azufre en combinación. Como ejemplos de ello se han citado solamente los sulfuros de metales pasados, especialmente los de metales del grupo del hierro, esto es precisamente, las asociaciones del azufre que en las condiciones de reacción no desarrollan hidrógeno sulfurado. También se ha atribuido a estas masas de contacto sulfuradas una gran resistencia al azufre y otros tóxicos catalizadores.

El presente invento se basa, por el contrario, en el reconocimiento de que precisamente el hidrógeno sulfurado y los productos que lo forman, especialmente el azufre en cantidades adecuadas en unión del molibdeno o el wolframio y sus asociaciones, representan combinaciones catalizadoras muy valiosas.

Por último, también es conocido en el empleo de asociaciones nitrogenadas, especialmente amoníaco, a veces en combinación con otros catalizadores cualesquiera, en su caso sirviéndose de las asociaciones nitrogenadas en estado sólido como nitruro o sulfuro de amoníaco. De esta proposición tampoco se han podido desprender las ventajas especiales que ofrezcan determinadas cantidades de hidrógeno sulfurado en combinación con ciertos otros catalizadores, como molibdatos y wolframatos.



- o - N O T A - o -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de VEINTE años, son los siguientes:

1°. - Un procedimiento de refino de sustancias carbonosas, como carbones de todas clases, alquitranes, aceites, pez, etc., con hidrógeno o gases hidrogenados, caracterizado por hacer actuar sobre la materia prima el exceso de hidrógeno, a temperaturas aumentadas y presiones altas, en presencia de cantidades de hidrógeno sulfurado o desustancias que lo produzcan en las condiciones de reacción, susceptibles de favorecer la transformación catalítica de las materias, con la cooperación de molibdeno, wolframio o sus asociaciones.



2°. - Un procedimiento conforme se reivindica en el punto 1°. caracterizado por mantener durante la reacción en presencia de 1 a 12% (con preferencia de 1 a 6%) de hidrógeno sulfurado libre, empleando dentro de estos límites las cantidades de hidrógeno sulfurado más adecuadas para la materia prima tratada en cada caso.

3°. - Un procedimiento conforme se reivindica en los puntos 1°. y 2°. caracterizado por tenerse en cuenta, al tratar materias primas sulfuradas, su contenido en componentes productores de hidrógeno sulfurado, añadiendo justamente las cantidades de hidrógeno sulfurado o materias que lo produzcan, suficientes para constituir la proporción óptima necesaria.

4°. - Un procedimiento conforme se reivindica en los puntos 1°. a 3°. caracterizado por

introducirse en la cámara de reacción, como substancia productora de hidrógeno sulfurado, azufre elemental.

5º. - Un procedimiento conforme se reivindica en los puntos 1º. a 4º., caracterizado por emplearse además de hidrógeno sulfurado o substancias que lo produzcan y catalizadores, como asociaciones de molibdeno y wolframio, otros catalizadores auxiliares, como el ácido bórico o el hidróxido de cromo.

6º. - Un procedimiento de refino de substancias carbonosas.

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

Esta Memoria consta de diez y siete hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 12 de junio de 1929.

P. A.

Alberto de Ezabari

Por Poder

