

Memoria descriptiva que se acompaña á la Solicitud de Patente de Invención por VEINTE años á favor de Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roesler, residente en Frankfurt am Main, (Alemania), por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE HIDROCARBUROS DE GRAN VALOR A PARTIR DE MATERIALES QUE CONTIENEN CARBONO", presentada en el Ministerio de Economía Nacional.



El invento se refiere al tratamiento de materiales de diversísima clase que contienen carbono, con hidrógeno ó con gases que lo contengan ó suministren, á temperaturas y presiones elevadas, transformándose los materiales de partida por hidrogenación
5 reducción ó disociación y dado el caso también por varios de estos procesos, en productos de gran valor generalmente líquidos. Como materiales de partida para este procedimiento se emplean por ejemplo: hulla, lignito, madera, turba ó similares, y también los productos ó elementos obtenidos de ellos por destilación, extracción,
10 tracción, disociación (descomposición) y por otras clases de tratamiento y también los productos de transformación obtenidos por cracking, hidrogenación y similares. Otros productos de partida son por ejemplo los petroleos, aceites de esquistos, asfaltos, ceras minerales y similares y los productos obtenidos de los
15 mismos.

Es conocido el método de realizar la "hidrogenación" de sustancias de la clase arriba indicada que contienen carbono, en pre-

20 presencia de catalizadores de la más diversa clase y naturaleza, en especial de metales y combinaciones metálicas, como óxidos, sulfuros y similares.

El presente invento se funda en el nuevo conocimiento/de que los procesos de hidrogenación de la clase en cuestión pueden favorecerse considerablemente empleando ácido sulfhídrico como catalizador, facilitándose a veces en grado muy considerable cuando se procura que existan otras sustancias determinadas de acción catalítica. En lugar de ácido sulfhídrico pueden también emplearse como catalizadores aquellas sustancias que en las condiciones dadas de la reacción pueden proporcionarlo, por ejemplo el azufre, y también las combinaciones de éste fácilmente descomponibles, por ejemplo los sulfuros alcalinos ó alcalinoterreos y también otras sustancias fácilmente descomponibles que contienen el azufre en combinación orgánica, por ejemplo el tiofeno, el sulfuro de carbono y similares.



35 Como sustancias adicionales de acción catalítica pueden emplearse por ejemplo ciertas combinaciones azufradas de metales ó metales ó combinaciones metálicas que son capaces de formar con el sulfhídrico sulfocombinaciones metálicas. Son excelentes sustancias de esta clase por ejemplo las combinaciones oxigenadas del hierro, cobalto y níquel. En lugar de las indicadas combinaciones pueden utilizarse también otras combinaciones metálicas, en especial aquellas que respecto á su afinidad para el azufre se comportan de forma análoga, por ejemplo los óxidos metálicos que en el equilibrio $MeO + H_2S \rightleftharpoons MeS + H_2O$ manifiesta una afinidad preponderante para el azufre. Por otro lado también se han comprobado como poco adecuados los metales que fijan el azufre con extraordinaria resistencia, menos adecuados que aquellos en los que en cierto grado es posible todavía la nueva transformación de la combinación de azufre en óxidos mediante vapor de agua.

45 En general se ha comprobado como más ventajoso emplear combinaciones oxigenadas de metales, por ejemplo hidróxido de cobal-

50

to y transformarlas durante el proceso de la hidrogenación más ó
menos intensamente en una combinación metálica azufrada y emplear-
las como sulfuros preparados. Aparentemente aquí se forman combi-
naciones sulfuradas de metales que no necesitan ser idénticas á
55 los sulfuros usuales por lo que respecta á sus propiedades quími-
cas ó físicas ó unas y otras.

El ácido sulfhídrico ó las sustancias que lo proporcionan
como en especial el azufre, se agregan en tal cantidad al mate-
rial de partida que se ha de hidrogenar, que exista más sulfhídri-
co ó azufre que el que se fija por el metal ó la combinación metá-
60 lica, por ejemplo por el hidróxido de hierro, en las condiciones
dadas de trabajo. Por lo demás el exceso de sulfhídrico debe adap-
tarse al material de partida á hidrogenar, al metal ó combinación
metálica empleados y á las condiciones del trabajo. En general se
65 ha comprobado que la cantidad de sulfhídrico debe regularse de ma-
nera que el exceso sobre la cantidad necesaria para transformar
los metales ó combinaciones metálicas en la correspondiente com-
binación de azufre, sea de 1-15 % referida al material á hidroge-
nar. Dentro de estos límites se debe en cada caso determinar por
70 ensayos previos el exceso de sulfhídrico necesario para obtener
los mejores resultados.

Como demuestran los siguientes ejemplos fundándose en el nuevo
conocimiento de la acción catalítica del sulfhídrico se puede en
caso determinar el exceso más indicado.

75 Lo mismo que el contenido de azufre del producto á hidrogenar
se ha de adaptar al material á trabajar y á las demás condiciones,
por ejemplo de manera que en un caso los efectos óptimos se obten-
gan con un exceso de azufre de por ejemplo 2-4 % referido al pro-
ducto á hidrogenar, y en otro caso por ejemplo de los mejores re-
80 sultados un exceso de azufre de 6-8 %, también es necesario esco-
ger en cada caso para el material de partida en cuestión y para las
condiciones pretendidas de trabajo los metales más adecuados ó las
combinaciones metálicas. Así por ejemplo para un material de partida



85 puede ser el más adecuado el hidróxido de cobalto y para otro mate-
rial de partida por ejemplo el hidróxido de níquel puede ser menos
adecuado. De igual manera al elaborar un solo y único material de
partida pueden ser necesarias distintas cantidades de azufre según
que como metales ó combinaciones metálicas se escoja por ejemplo
una combinación de cobalto ó una combinación de hierro ú otra de
90 níquel.

Ejemplos

95 1) 200 gramos de un residuo de petroleo mexicano de peso espe-
cífico 0, 999 con un contenido de azufre de 2,97 % se calentaron en
un autoclave á 460° con hidrógeno y á 100 atmósferas de presión
inicial, durante una hora en presencia de 3 % de hidróxido de co-
balto y 5 % de ácido sulfhídrico. Se obtuvieron 79 % de un aceite
puro de 0,867 de peso específico, el cual contenía 42 % (igual á
33 % calculado por el material de partida) de elementos que hier-
ven hasta 180°.



100 Se realizó el ensayo en las mismas condiciones, pero solo en
ausencia de ácido sulfhídrico y se obtuvieron únicamente 26 % de
bencinas que hierven hasta 180°, referidas al material de partida.

105 2) 300 gramos de un alquitrán de hulla inglesa con peso espe-
cífico 1,062 y un contenido de azufre de 0,58 % se calentaron du-
rante una hora á 475°, con hidrógeno, con una presión inicial de
110 atmósferas y en presencia de 5 % de hidróxido de cobalto y
5 % de sulfhídrico. Se obtuvieron 219 gramos de un aceite con pe-
so específico de 0,834 y con 64 % de hidrocarburos que hierven
por bajo de 180°.

110 En ausencia de sulfhídrico quedando iguales las demás condi-
ciones se obtuvieron 240 gramos de aceite con peso específico de
0,935 y con solo 23 % de elementos de punto de ebullición inferior
á 180°.

115 3) Aceite de alquitrán de madera se calentó á 440° durante
una hora con hidrógeno y á una presión inicial de 110 atmósferas
en presencia de 5 % de hidróxido de níquel y 8 % de ácido sulfhí-

drico. Se obtuvieron 80 % de aceite de peso específico 0,956 con 26,3 % de bencinas de punto de ebullición hasta 180°.

120 En ausencia de ácido sulfhídrico se obtuvieron solo 62 % de aceite con peso específico de 0,987 y un contenido de 17,8 % de bencinas.

4) Un aceite de creosota de peso específico 0,979 con 0,9 % de azufre y 4,5 % de elementos que hierven hasta 180°, se hizo pasar continuamente con hidrógeno de 200 atmósferas á 470-480° sobre un catalizador de hidróxido férrico sobre gelsilice.

125 La relación del aceite del hidrógeno se reguló de manera que á un kg de aceite correspondiera 1500 litros de hidrógeno.



A este último se agregó 1 % de ácido sulfhídrico (referido al material de partida, 2,3 %). Se obtuvieron 79,3 % de aceite de peso específico 0,914 con un contenido de 50 % (= 39,7 % referido al material de partida) de bencinas que hierven hasta 180°.

130 Trabajando sin ácido sulfhídrico se obtuvieron 95,5 % de aceite de peso específico 0,944 con un contenido de 29 % (= 27,7 % referido al material de partida) de bencinas que hierven hasta 180°.

135 Como demuestran los anteriores ejemplos gracias á la admisión ó formación de ácido sulfhídrico en cantidades adecuadas pueden lograrse aumentos en el rendimiento de aceites apreciados que hierven hasta 180°, que significan un múltiplo de los rendimientos que pueden lograrse hidrogenando el mismo material de partida sirviéndose de los mismos metales ó combinaciones metálicas, pero renunciando á la adición de ácido sulfhídrico.

140 Los efectos que pueden lograrse por la adición de azufre son tanto más de sorprender cuanto que hasta ahora el azufre y ciertas combinaciones azufradas como las que existen en los materiales de partida, se habian considerado muchas veces en la práctica de estos procesos como venenos de los catalizadores y se habia prescrito su eliminación antes de la hidrogenación.

145 Entre la multitud de catalizadores propuestos para realizar los procesos de hidrogenación se encuentran entre otros los sul-

furos por ejemplo los de hierro y de metales del grupo de éste.

150 Pero según el conocimiento en que se funda el presente invento no basta la presencia de estos sulfuros, sino que se obtienen resultados muchísimo mejores cuando en lugar de la combinación metálica azufrada se emplea únicamente una combinación de esta combinación con azufre.

155 También se ha propuesto ya emplear como catalizadores para la hidrogenación combinaciones metálicas oxigenadas.



En el presente invento se procura que existan tales cantidades de ácido sulfhídrico como se requieren para transformar las combinaciones metálicas oxigenadas en combinaciones metálicas sulfuradas y además se procura que haya un exceso de azufre, cuyo valor se ha de adaptar al material de partida y á las condiciones momentaneas del trabajo.

165 Según lo precedente pueden emplearse materiales de partida exentos ó pobres de azufre agregando las cantidades necesarias de combinaciones metálicas ó de metales, en especial de las indicadas combinaciones metálicas oxigenadas, agregando ácido sulfhídrico en un contenido de azufre adecuado para conseguir los mejores efectos. Los materiales de partida que por su naturaleza posean azufre suficiente para conseguir los mejores efectos y cuya hidrogenación por tanto no pueda mejorarse ni aumentando ni reduciendo el contenido de azufre, pueden trabajarse después de incorporarles la cantidad necesaria de sustancias auxiliares. Los materiales de partida que contienen mayores cantidades de azufre de las que convienen para obtener los efectos óptimos, se ajustan á condiciones convenientes reduciendo su contenido de azufre.

175 En lugar de agregar ácido sulfhídrico ó sustancias que proporcionen H_2S , por ejemplo azufre á los materiales de partida pobres ó exentos de este se puede proceder también agregando á los mismos tales cantidades de materiales de partida ricos en azufre, que la
180 mezcla presente el contenido óptimo de este para realizar la hidrogenación. Inversamente á los materiales de partida ricos en azufre

se les puede agregar materiales pobres ó exentos del mismo en cantidades convenientes para ajustarlos al contenido óptimo requerido de azufre.

185 La hidrogenación se realiza en general á presiones superiores á 100 atmósferas y dado el caso á presiones muy superiores y á temperaturas que se encuentran entre 350 y 600°, preferentemente empleando hidrógeno en exceso, dado el caso en gran exceso. El procedimiento puede realizarse en forma continua ó discontinua.

.....
:--:--:--:--:--:--: N O T A :--:--:--:--:--:--:~

190 Se reivindica como nuevo y de propia invención.



1°.- Un procedimiento para la obtención de hidrocarburos de gran valor á partir de materiales que contienen carbono, especialmente de alquitranes, aceites y similares, mediante hidrogenación catalítica á temperaturas y presiones elevadas, caracterizado porque como catalizador se emplea ácido sulfhídrico juntamente con una ó varias combinaciones del hierro, cobalto ó níquel, calculándose la cantidad del azufre de manera que se obtengan mejores resultados que por la presencia de combinaciones metálicas unicamente.

200 2°.- Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque se emplean combinaciones oxigenadas del hierro, cobalto y níquel procurando agregar tales cantidades de sulfhídrico que en las condiciones de trabajo las combinaciones oxigenadas metálicas se transformen en combinaciones sulfuradas, debiendo además agregar tanto ácido sulfhídrico que por ello se mejore la acción catalítica de las combinaciones metálicas de azufre originadas.

205 3°.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 y 2, caracterizado porque en lugar de ácido sulfhídrico se emplean sustancias ó cuerpos que en las condiciones fundadas de trabajo pueden proporcionar ácido sulfhídrico y en especial el mismo azufre.

210 4°.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 á 3, caracterizado porque el ajuste de la cantidad requerida de ácido sulfhídrico se efectua mediante mezcla de materiales de partida

más ricos y más pobres ó exentos de azufre, dado el caso agregando ácido sulfhídrico, azufre ó similares, procurando cuidar de que existan las combinaciones metálicas en el sentido de las notas 1 á 3.

215 5º.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 á 4, caracterizado porque se agrega tanto sulfhídrico, azufre ó similares que no sólo los metales ó combinaciones metálicas se transformen en combinaciones metálicas de azufre, sino que la cantidad excedente de ácido sulfhídrico ó de azufre, referida al material de partida á hidrogenar, sea de 1 á 15 %, ajustándose este exceso dentro de los límites indicados según el material de partida, la cantidad y clase del metal ó de las combinaciones metálicas y según las demás condiciones de trabajo, á un grado más favorable en cada caso.

220

Esta patente recae sobre "Un procedimiento para la obtención de hidrocarburos de gran valor á partir de materiales que contienen carbono", como queda descrito en la presente memoria, y caracterizado en la anterior Nota.

Madrid 9 de Marzo de 1931.



Sancho