

Caso 1108

Patente Española

MEMORIA

descriptiva sobre "Un procedimiento perfeccionado de hidrogenación destructiva de materias carbonosas."

1647183

POR

Imperial Chemical Industries Limited

DE

Millbank,

Londres,

Inglaterra.



Memoria descriptiva

sobre

"Un procedimiento perfeccionado de hidrogenación
"destruictiva de materias carbonosas".

=====

SOLICITANTES: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, residentes en:
Imperial Chemical House, Millbank, Londres,
Inglaterra.

=====

El presente invento se relaciona con la hidrogenación destructiva de materias carbonosas, tales como carbones de toda clase, (en particular la hulla) los esquistos, aceites minerales, los alquitranes
5. y los productos procedentes de la destilación, extracción o conversión de estos materiales.

Al servirnos del término "hidrogenación destructiva" en el curso de la presente memoria queremos dar a entender el tratamiento de las expresadas materias
10. por medio de hidrógeno o de gases que contengan hidrógeno, en condiciones que conduzcan a un enriquecimiento de los productos totales en hidrógeno químicamente combinado y preferentemente a una presión de unas 20 atmósferas, por lo menos, por ejemplo, 50-1000
15. atmósferas o más, y a una elevada temperatura, como de



300-600° C, por ejemplo, para la producción de hidrocarburos de punto de ebullición bajo (como la bencina o gasolina), o a diferentes condiciones de trabajo, con el fin de eliminar azufre u oxígeno de la materia prima, cual los aceites minerales en bruto, el benzol en bruto, sin que tenga lugar un cracking notorio o trastorno térmico de los mismos, o para la producción de lubricantes a base de las citadas materias primas.

Es cosa sabida que varios elementos o sus compuestos ejercen un efecto catalítico beneficioso en el curso de los procesos de hidrogenación destructiva. Muy especialmente se ha establecido el hecho de que los compuestos de estaño, plomo o bismuto son catalizadores muy indicados para la conversión de materias carbonosas en productos de valor, y muy especialmente hidrocarburos de bajo punto de ebullición.

Los recurrentes han averiguado que un catalizador muy eficaz para la hidrogenación destructiva de materias carbonosas consiste en un compuesto orgánico de estaño, el cual puede descomponerse en las condiciones de temperatura y presión que existan o rijan en la reacción.

Así, pues, con arreglo al invento, las materias carbonosas pueden ser convertidas en productos valiosos mediante hidrogenación destructiva en presencia de un catalizador de estaño que se aplica en forma de compuesto orgánico de cinc. Preferentemente, la hidrogenación destructora se lleva a cabo en la fase líquida, a cuyo efecto las materias carbonosas primas sólidas se muelen y se mezclan con un elemento líquido



- apropiado tal como un aceite pesado. Además, el tratamiento se lleva a cabo, de preferencia, haciendo pasar las materias de reacción, o sean la materia carbonosa y el hidrógeno o gas hidrogenado, juntas
50. a través de la zona de reacción, por ejemplo, haciendo pasar la materia líquida en sentido ascendente por un recipiente de reacción vertical e inyectando una corriente de hidrógeno, o de gas que contenga hidrógeno, en la masa del líquido y en la misma dirección. Unas concentraciones
55. muy indicadas de hidrógeno son de 1000 a 2000 metros cúbicos, (medidos a la temperatura y presión normales) por tonelada de materia carbonosa. Los productos de reacción gaseosos que contengan exceso o sobrante de hidrógeno
60. podrán ser objeto de tratamiento para la recuperación o concentración del mismo, volviendo el hidrógeno recuperado o concentrado a la reacción.

- Lo más indicado es emplear oxalato estánico como materia catalítica inicial, no obstante, pueden emplearse si se quiere, otros compuestos de estaño
65. orgánicos como son por ejemplo, el tetrafenilo de estaño, o sales de estaño de ácidos orgánicos como el formato, el acetato, el citrato, el tartrato o el benzoato de estaño. La cantidad de catalizador que se necesita es sumamente
70. pequeña, por lo general por bajo de 0.1 por ciento, en peso, del compuesto de estaño en relación con la materia carbonosa total presente, siendo el límite efectivo inferior alrededor de 0.02 por ciento, y el límite superior práctico alrededor de 5 por ciento, si bien por regla general el efecto de la catalisis alcanza ya su
75. máximo con cantidades inferiores a 1 por ciento. El

catalizador se introduce generalmente mezclado con la materia carbonosa inicial.

Una característica importante del invento en su aplicación al funcionamiento en la fase líquida

80. consiste en la reducidísima proporción del catalizador de nuestro sistema perfeccionado que se necesita para obtener un buen efecto catalítico, en comparación con las cantidades relativamente grandes en que otros catalizadores, como son los compuestos inorgánicos, de

85. varios elementos catalíticos con inclusión del estaño, tienen que ser empleados o añadidos para obtener el mismo resultado.

Ello parece obedecer al hecho de que el compuesto orgánico de estaño, o bien es soluble en la materia

90. carbonosa en tratamiento o a que se descompone en ella para producir una dispersión o difusión sumamente fina y uniforme de estaño catalítico o compuesto de estaño, como por ejemplo, óxido de estaño, que es susceptible de ser transformado en sulfuro de estaño por la acción

95. de impurezas sulfurosas contenidas en las materias carbonosas. Al operar en la fase líquida y adoptar el procedimiento usual de mezclar el catalizador con la materia carbonosa prima, cuanto menor sea la cantidad de catalizante empleada menor será la

100. pérdida de aceite que necesariamente habrá de ser arrastrada en la materia sólida que queda después de la reacción, y que en definitiva es retirada del recipiente de reacción. En su consecuencia, los catalizadores perfeccionados con arreglo al

105. presente invento permiten realizar economías de



importancia en este sentido.

- Los catalizadores de preparación perfeccionada anteriormente descritos son de aplicación ventajosisima en los procedimientos de hidrogenación destructiva de fase múltiple que se llevan a efecto en la fase líquida. Así, por ejemplo, cuando los productos líquidos de la primera fase son enviados en seguida a un segundo recipiente de reacción dentro del cual tiene lugar un proceso ulterior de hidrogenación destructiva, debido al estado de pulverización sumamente fina del catalizador, no se producirá sedimentación o clarificación alguna de éste durante el trasiego de la materia líquida de la primera a la segunda fase.
- 110.
- 115.
120. Damos a continuación varios ejemplos, pero sin caracter limitativo, de la manera de realizar el invento y en los que las partes son expresadas en peso.

E J E M P L O 1.

- Una pasta o masa consistente en 50 por ciento de hulla Bentley y 50 por ciento de una mezcla de aceite pesado y de aceite tipo intermedio en el que se habrá diluido o dispersado 0.02 por ciento de oxalato de estaño, fué introducida en un recipiente de reacción a razón de 4.6 kilogramos por hora,
- 125.
130. inyectándose también hidrógeno en dicho recipiente a razón de 4.9 metros cúbicos por hora. La temperatura en el interior del recipiente se mantuvo a 430° C y la presión a 250 atmósferas, dejando un período de 1.6 horas para la reacción. Operando en estas condiciones
135. se obtuvo un rendimiento de bencina que representaba un



- 27.6 por ciento de la materia carbonosa sólida cargada en el recipiente, siendo el rendimiento total de aceite con punto de ebullición hasta 300° C obtenido, el 61.5 por ciento de la materia carbonosa sólida. Como punto de comparación, empleándose 0.02 por ciento de sulfuro estánico como catalizador, dispersado en la suspensión de aceite y hulla y observando en todo lo demás los mismos regimenes de temperatura y presión que en el caso anterior, se obtuvo un
140. rendimiento de 19.5 por ciento de bencina partiendo de la materia carbonosa sólida cargada en el recipiente de reacción, siendo el rendimiento total de aceites con punto de ebullición inferior a 300° C, de 44.9 por ciento solamente.

150. E J E M P L O 2.

- 100 partes de carbón mineral seco fueron mezcladas con 40 partes de alquitran de hornos de cok Sadler, añadiéndose 0.1 parte de acetato de estaño a la mezcla. La hidrogenación destructiva se llevó a
155. cabo a la temperatura de 420° C con un periodo de 2 horas para la reacción, siendo la absorción de hidrógeno a razón de 539 litros por kilogramo de carbón mineral. Los productos obtenidos consistieron en 21.7 partes de aceite mediano (entre pesado y ligero),
160. 8.7 partes de bencina o gasolina y 71.4 partes de aceite pesado.

- Operando en análogas condiciones, pero empleando 1.0 partes de acetato de estaño la absorción de hidrógeno fué de 674 litros por kilogramo de
165. carbón, y los productos obtenidos fueron 21.1 partes



- de aceite mediano, 12.5 partes de bencina y 63.9 partes de aceite pesado. Reemplazándose el acetato de estaño por 1.0 parte de formato de estaño la absorción de hidrógeno fué a razón de 602 litros por kilogramo de carbón y los productos fueron 25.6 partes de aceite medio, 10.3 partes de bencina o gasolina y 68.8 partes de aceite pesado. Empleándose 1.0 parte de oxalato de estaño en vez del acetato de este metal, la cantidad de hidrógeno absorbida fué de 661 litros por kilogramo de carbón, obteniéndose 24.3 partes de aceite mediano, 9.25 partes de bencina y 71.55 partes de aceite pesado.

N O T A .
=====

- Habiendo ya descrito y detallado con toda amplitud la naturaleza de nuestro invento, asi como la manera de llevarlo a cabo en la práctica, debemos hacer constar que las disposiciones anteriormente descritas son susceptibles de ligeras modificaciones de detalle sin que por ello se altere el principio fundamental del invento. Tambien se hace constar que dicho invento se refiere a una patente presentada en Inglaterra con fecha 11 de Octubre de 1930, señalada con el nº 30.481, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y lo que constituye la esencia de dicho invento y por lo que solicitamos patente de invención por veinte años en España, es por: "Un procedimiento perfeccionado de hidrogenación destructiva de materias carbonosas"; caracterizándose por lo siguiente:
195. 1º.- Por un procedimiento para la transformacion



de materias carbonosas sólidas en productos valiosos, por medio de hidrogenación destructiva en presencia de un catalizador estánico, caracterizándose por la aplicación del catalizador en forma de compuesto orgánico de estaño.

200.

2º.- Un procedimiento según se especifica en la reivindicación 1ª, en el que el compuesto orgánico de estaño no se volatiliza y se descompone en condiciones de reacción.

205. 3º.- Un procedimiento según se especifica en las reivindicaciones 1ª y 2ª, en el que el compuesto orgánico de estaño es una sal de un ácido orgánico.

210. 4º.- Un procedimiento como el que se especifica en la reivindicación 3ª, en el que la sal orgánica de estaño es oxalato de estaño.

215. 5º.- Un procedimiento con arreglo a las reivindicaciones 1ª, 2ª, 3ª o 4ª, en el que la hidrogenación destructiva se efectúa en la fase líquida.

220. 6º.- Un procedimiento con arreglo a las cinco reivindicaciones precedentes, en el que la hidrogenación destructiva es efectuada haciendo pasar continuamente las materias de reacción juntas a través de la zona de reacción.

225. 7º.- Un procedimiento con arreglo a las seis reivindicaciones precedentes, en el que la cantidad de compuesto de estaño orgánico aplicada es 1 por ciento, o menos del peso de la materia carbonosa presente.



8º.- Un procedimiento con arreglo a la reivindicación 7ª, en el que la cantidad de compuesto de estaño orgánico es sumamente pequeña, o sea, menos de 0.1 por ciento del peso de la materia carbonosa que hay presente.

230. 9º.- El procedimiento de hidrogenación destructiva de materias carbonosas sólidas, para la obtención de productos valiosos, según queda substancialmente descrito y con referencia a los ejemplos precedentes.

"Un procedimiento perfeccionado de hidrogenación destructiva de materias carbonosas"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

240. Esta memoria consta de nueve hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 10 de Octubre de 1931.

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

P. P.

POR PODER
de SAN