

AGENCIA INTERNACIONAL

- DE -

125200

Propiedad Industrial y Comercial

- DE -

D. RAIMUNDO DE DALMAU DOMINGO

MEMORIA DESCRIPTIVA

de una patente de invención por veinte años en España

a nombre de la razón social) The Gas Light & Coke Company, residente en  
London SW (Inglaterra) 84, Horseferry Road, Westminster.



MEMORIA DESCRIPTIVA  
que se acompaña a  
una solicitud de  
PATENTE DE INVENCION  
por veinte años en España  
por:

"MEJORAS EN Y RELATIVAS A PROCESOS PARA LA HIDROGENACIÓN DESTRUCTIVA DE HIDROCARBUROS DE ALTO PUNTO DE EBULLICIÓN PARA FORMAR CON ELLOS HIDROCARBUROS DE PUNTO DE EBULLICIÓN MÁS BAJO".-----

a favor de la razón social: The Gas Light & Coke Company.--  
residente en London SW 1 (Inglaterra) 84, Horseferry, Westminster.-----

---ooOoo---

Este invento se refiere a procesos para la hidrogenación destructiva de hidrocarburos de alto punto de ebullición y sus derivados, mediante tratamiento con hidrogeno, u otros gases reductores tales como el gas de agua a elevada temperatura y presión, bajo formación de hidrocarburos que hierven a punto más bajo que el de los hidrocarburos y



derivados tratados. Esos métodos se designarán en esta descripción como procesos de la clase descrita.

10 Ejemplos de hidrocarburos de elevado punto de ebullición de cuyo tratamiento se ocupa ésta invención, comprenden el alquitrán de hulla, petróleo natural, asfaltos, betunes, aceites pesados y fracciones producidas de éstas sustancias. El hidrocarburo derivado puede consistir en un cuerpo fenólico.

15 Es conocido auxiliar la reacción en procesos de hidrogenación destructiva de la clase descrita por la presencia en la esfera de reacción de un molibdeno catalizador y un promotor correspondiente.

También es conocido ayudar a la reacción en tales procesos por el empleo de proporciones apropiadas de sulfuro hidrogenado juntamente con el molibdeno catalizador y el agente promotor. Al investigar el uso de un agente promotor con un molibdeno catalizador en procesos de hidrogenación destructiva de hidrocarburos de punto de ebullición elevado se ha observado que al trazar una curva de actividad catalítica, las ordenadas de dicha curva que representan la actividad del catalizador en porcentaje del rendimiento del producto de hidrogenación que hierve debajo de una temperatura dada, por ejemplo  $180^{\circ}$  C., y las abscisas de la curva que representan la proporción atómica entre el elemento promotor y el molibdeno empleado en el proceso, tal curva tiene un pico o picos agudos. La presencia de estos picos indica que ciertas proporciones exactamente definidas entre promotor y catalizador dan resultados prácticamente mejores en rendimiento del producto de hidrogenación que proporciones en cualquier punto de la curva, habiéndose descrito en nuestra patente española No 121.209 la idea amplia de elegir y emplear una proporción de pico del promotor y catalizador en procesos de hidrogenación destructiva en los cuales se emplea un molibdeno catalizador auxiliado por un promotor.

20

25

30

35

40



Ahora bien, se ha encontrado que en la curva de actividad catalitica se presentan picos con proporciones variables del promotor, tambien en casos donde la reaccion es auxiliada por la accion comun de un catalizador molibdeno, un promotor para este y proporciones apropiadas de sulfuro hidrogenado, sulfuro o una sustancia que produce sulfuro hidrogenado bajo las condiciones de la reaccion, y ademas que los picos aparecen en los mismos sitios de la curva .

Por lo tanto, en conformidad con el presente invento, un proceso de la clase descrita para la hidrogenacion destructiva de hidrocarburos de alto punto de ebullicion o sus derivados en presencia de un catalizador molibdeno, un provocador y sulfuro hidrogenado, sulfuro o una sustancia que produce sulfuro hidrogenado bajo la reaccion, es caracterizado por la seleccion y el empleo de un limite de proporcion del agente provocador y el catalizador; es decir, una proporcion entre el promotor y el catalizador que se halle situada dentro del pico o uno de los picos de la curva de actividad catalitica antes descrita.

En la mayoria de los casos, la curva comprende dos picos, siendo independiente la posicion del segundo pico de la temperatura empleada en los procesos y tambien del hidrocarburo inicial, sometido al tratamiento. Para ello, la proporcion empleada entre promotor y catalizador es preferentemente la proporcion maxima del segundo pico de la curva de actividad catalitica.

En los casos donde la curva de actividad comprende dos picos, aquella parte de la curva que se halla situada entre los picos, generalmente representa una depresion de actividad, con otras palabras, el empleo de proporciones entre los dos picos de la curva generalmente termina en una depresion definida mas baja que la actividad que tendrfa el catalizador si fuese empleado solo, resultando por lo tanto positivamente ventajoso.



75

El sulfuro hidrogenado libre, debería estar presente en las proporciones críticas relativamente a la cantidad de material inicial tratado, lo que asegura el mayor rendimiento. Hallándose presente azufre o sulfuro hidrogenado en cantidad excesiva, tienden a presentarse ciertas reacciones indeseadas. También puede originarse un exceso indebido en azufre o sulfuro hidrogenado debido a una sulfurización excesiva del producto de hidrogenación. Empleando sulfuro en cantidad insuficiente, no podrá ser realizado por completo el aumento de su efecto sobre la actividad del catalizador, siendo anulado aquél por completo, especialmente en el caso cuando como catalizador se emplea un molibdeno metálico o un compuesto oxigenado de molibdeno. Con este respecto se hace observar que el primer efecto del sulfuro parece indicado para formar un sulfuro molibdeno (p.ej. en el caso de emplear en el proceso un molibdeno metálico), siendo en realidad el exceso de sulfuro hidrogenado sobre el azufre en combinación con el molibdeno que actúa para aumentar la actividad del catalizador de cualquier modo hasta el grado extraordinario característico de este invento. La proporción actual, en cualquier caso dado, depende de la naturaleza y particularmente de la constitución química del material inicial tratado, pudiendo ser fácilmente determinada mediante una simple prueba preliminar.

80

85

90

95

100

105

El sulfuro hidrogenado o bien puede ser introducido como tal en la esfera de reacción, o bien puede ser formado en esta misma. En este último caso, azufre elemental puede ser introducido en la esfera de reacción para ser combinado con el hidrogeno, pudiendo mezclarse también convenientemente sulfuro de carbono con el siquitrán u otro material inicial a tratar; aún podría ser derivada la cantidad requerida de azufre del material inicial mismo. En ciertos casos el material inicial puede ser considerado



110 como demasiado rico en azufre activo, en cuyo caso el mencionado material puede ser mezclado con otro material inicialmente menos rico en azufre o libre de este.

El catalizador molibdaeno puede consistir o bien del molibdaeno en su forma elemental o en la de un compuesto de molibdaeno apropiado, por ejemplo, oxido de molibdaeno.

115 Similarmente, el promotor puede hallarse o bien en la forma elemental o en la de un compuesto apropiado, por ejemplo, un compuesto oxigenado o un sulfuro del elemento. Con este respecto debe entenderse que la expresi3n "elemento promotor" empleada en esta memoria, ha de equivale-  
120 ler, en el caso de un compuesto, el metal 3 otro elemento con el cual se halla combinado el oxigeno, el azufre u otro componente del compuesto.

Son varios los elementos promotores que dan resultados satisfactorios en el proceso. Preferentemente, sin  
125 embargo se emplee como tal uno de metales ligeros, metales alcalinos t3rreos, metaloides o elementos solidos no metalicos. Se ha comprobado que como elementos promotores resultan ser especialmente ventajosos: el silicio, boro, litio, fosforo, calcio. De estos promotores especialmente in-  
130 dicados, parecen ser los m3s satisfactorios el silicio, el boro, y el fosforo.

Queda excluido del objeto del invento el empleo de azufre como agente provocador, puesto que se trata de una sustancia que como tal no actuar3 como promotor en el  
135 proceso.

Seg3n se ha indicado anteriormente, es preferible emplear una proporci3n entre el elemento promotor y el molibdaeno situado dentro del l3mite de la proporci3n del segundo pico de la curva de actividad catalitica. Para el silicio es aproximadamente 5-8:100. Trat3ndose del boro se aproxima a 7-10:100. Los l3mites de proporciones del pico para el litio, fosforo y calcio son respectivamente 7-7.5:100, 4-4.5:100 y 7.5-7.8:100.  
140



Los valores aproximados de la proporción del pico  
145 del promotor y el molibdeno para los promotores preferidos  
antes mencionados, están indicados en los gráficos que acom-  
pañan la patente española No. 121.209.

El adjunto diagrama ilustra curvas típicas más  
o menos aproximadas para el rendimiento en espíritu cuan-  
150 do un alquitrán de carbonización normal de temperatura baja  
es sometido a la hidrogenación destructiva en presencia de  
un catalizador molibdeno solo, y en presencia de un catali-  
zador molibdeno promovido por varios elementos promotores  
y con adición de varias cantidades de azufre en forma de bi-  
155 sulfuro de carbono. Las ordenadas representan el porcenta-  
je de los productos de destilación que hierven a menos de  
180° C., y la abscisa representa el número de gramos de bi-  
sulfuro de carbono añadido a 100 gramos de alquitrán (previa-  
mente graduado a 200° C.).

La curva I representa la variación en el porcenta-  
160aje del espíritu, cuando cantidades acrecentadoras de sul-  
furo de carbono son añadidas a un catalizador molibdeno; la  
curva II representa la variación en el porcentaje del espí-  
ritu cuando el sulfuro de carbono es añadido a un promotor  
165 catalizador molibdeno y silicio en el que la proporción en-  
tre silicio y molibdeno se halla dentro de uno de los límites  
de proporciones del pico arriba indicados; y la curva III  
indica similarmente la variación en el rendimiento de espí-  
ritu cuando el catalizador molibdeno es promovido con fos-  
170foro y cuando la proporción entre el fosforo y el molib-  
deno, de modo parecido se encuentra dentro de uno de los  
límites de proporciones del pico, según se ha descrito an-  
teriormente.

De las curvas se observará claramente que existe  
175 una cantidad óptima de sulfuro de carbono que al ser añadi-  
da al catalizador molibdeno solo o mezclado con un promo-  
tor da un rendimiento máximo en espíritu del alquitrán; adé



más se notará que los rendimientos en espíritu, usando un catalizador molibdeno solo con cierta cantidad de sulfuro de carbono son siempre inferiores que los rendimientos en espíritu cuando se emplea molibdeno debidamente promovido con la misma cantidad de sulfuro de carbono.

Constituye por lo tanto una característica del invento el que no solo la proporción entre el promotor y el molibdeno se halla situado dentro del límite de proporción del pico o uno de los límites de proporción del pico antes indicados, sino que además el proceso de la clase descrita para la hidrogenación destructiva de hidrocarburos con punto de ebullición elevado y sus derivados es llevado a cabo con la proporción óptima o casi óptima del sulfuro hidrogenado, azufre o una sustancia que rinde sulfuro hidrogenado bajo las condiciones de una reacción conforme se ilustra en el diagrama que acompaña esta memoria descriptiva.

A continuación se describirán los siguientes ejemplos de ejecución.

#### EJEMPLO 1

200 gramos de un alquitrán a baja temperatura previamente graduado a 200° C., sustancialmente libre de compuestos de azufre de los cuales se formaría sulfuro hidrogenado bajo las condiciones de la reacción, son calentados durante una hora en autoclavo de 5 litros de capacidad con hidrogeno a una presión inicial de 110 atmosferas en presencia de 10 gramos de azufre y 10 gramos de una mezcla promotor catalitica consistente en ácido molibdenico y silice en la proporción atómica Mo:Si de 100:5.5. El producto de hidrogenación se componía de 19 c. cs. de agua y 130 c. cs. de un aceite del cual el 53% destilaba a menos de 180° C.

#### EJEMPLO 2.

Se trató el mismo alquitrán en las mismas condiciones, pero con una mezcla promotor catalitica de silice y





245

250

255

260

265

270

275

1.- Mejoras en y relativas a procesos de la clase descritos para la hidrogenación destructiva de hidrocarburos de alto punto de ebullición y sus derivados en presencia de un molibdeno catalizador y de un agente provocador, hidrogeno sulfurado, azufre o una sustancia que produce hidrógeno sulfurado en las condiciones de la reacción, caracterizadas por la selección y empleo de una proporción entre el provocador y el molibdeno que esté situado dentro del limite de proporción del pico o uno de los limites de proporción del pico de la curva de actividad catalitica anteriormente mencionada.

2.- Mejoras en y relativas a procesos según el ejemplo de la reivindicación 1ª en los que la proporción de un hidrógeno sulfurado, azufre o una sustancia que produce sulfuro hidrogenado bajo las condiciones de la reacción es seleccionada para producir el rendimiento optimo o aproximadamente optimo de espiritu según se ilustra en el adjunto diagrama.

3.- Un proceso según lo reivindicado en las reivindicaciones 1 ó 2 para la hidrogenación destructiva de hidrocarburos de alto punto de ebullición y sus derivados, caracterizado porque la sustancia que produce hidrógeno sulfurado consiste en sulfuro de carbono.

4.- Un proceso según lo reivindicado en los Nos. 1 ó 2 en el que el agente provocador referido consiste en uno de los metales ligeros, metales alcalino térreo, metaloides o elementos solidos no metálicos.

5.- Un proceso según la reivindicación 4ª en el que el agente provocador consiste en silicio, boro, litio, fósforo ó calcio.

6.- Un proceso para la hidrogenación destructiva de hidrocarburos de alto punto de ebullición y sus derivados para formar con ellos hidrocarburos que poseen un punto de ebullición más bajo tal como se ha descrito en cualquiera de los ejemplos antes indicados.



280

7.- mejoras en y relativas a procesos para la hidrogenación destructiva de hidrocarburos de alto punto de ebullición para formar con ellos hidrocarburos de punto de ebullición más bajo.-

285

Todo según queda descrito en la presente memoria descriptiva que consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

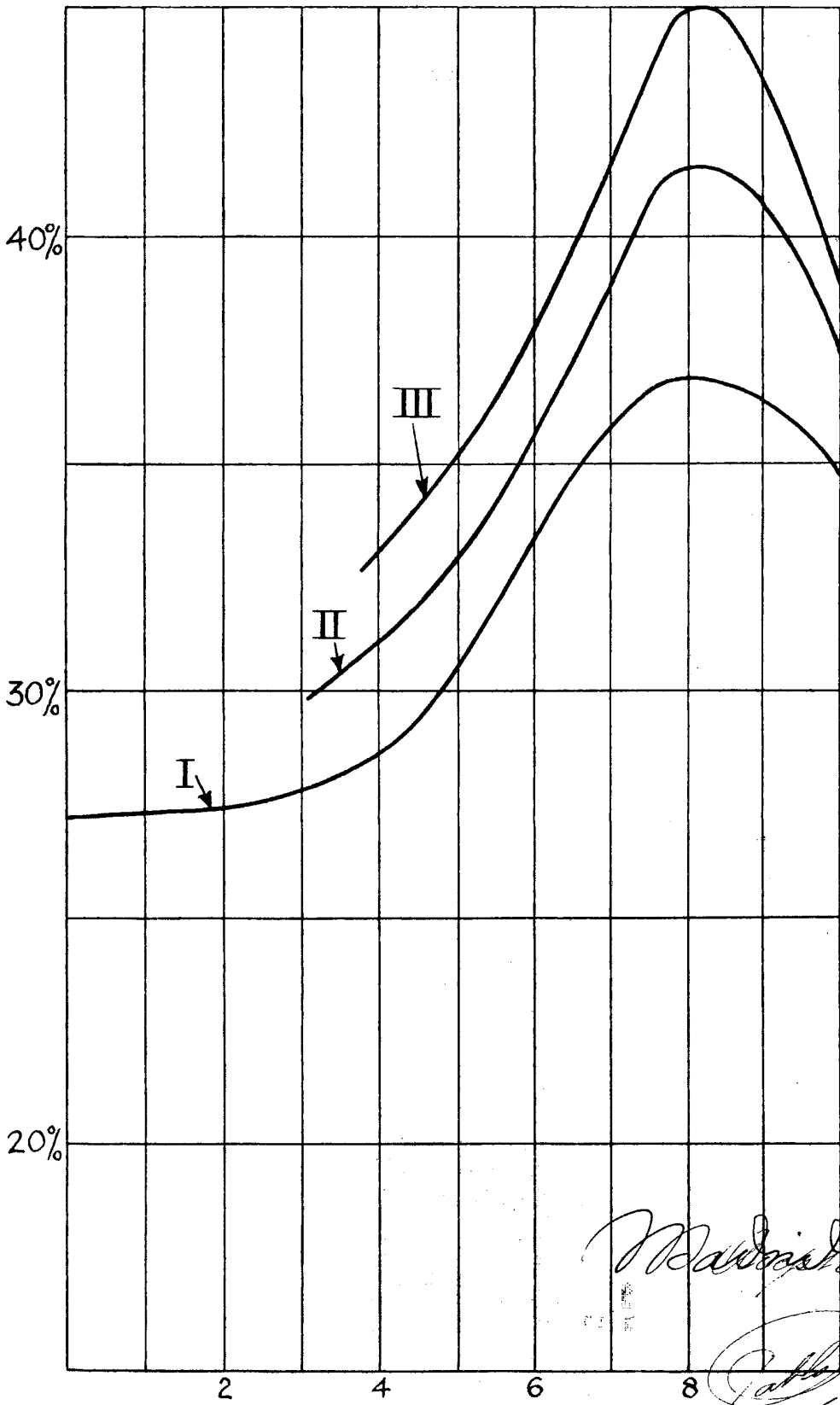
Madrid 8 de Enero de 1.932.

INSTRUMENTAL

Una firma manuscrita en tinta, que parece ser "J. P. S.", con un trazo largo y decorativo que se extiende hacia la izquierda y luego hacia abajo.



PORCENTAJE DEL RENDIMIENTO EN ESPIRITU, A BASE DE PRIMERA MATERIA, QUE DESTILA A MENOS DE 180°C.



GRAMOS DE CS<sub>2</sub> AÑADIDOS POR CADA 100 GRAMOS DE ALQUITRAN

*Madrid y Cuero*  
1932  
*J. J. J.*