

128638



Memoria descriptiva que se acompaña á la solicitud de Patente de Invención por 20 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 LA HIDROGENACION DESTRUCTIVA DE MATERIALES CARBONOSOS DESTILABLES", presentada en el Ministerio de Agricultura, Industria y Comercio.

En la producción de hidrocarburos valiosos y en especial de bajo punto de ebullición á partir de materiales carbonosos destilables, tales como las diversas clases de carbón, alquitranes, aceites minerales, productos de la des-
5 tilación, extracción y conversión y residuos de los mismos, por hidrogenación destructiva con hidrógeno ó gases que lo contienen, bajo presión, se ha propuesto yá emplear catalizadores que contengan halógenos en estado libre ó combinado.

También se ha propuesto yá emplear en la hidrogena-
10 ción destructiva de materiales carbonosos, catalizadores que contengan los metaloides boro, fósforo, arsénico, selenio ó telurio, en estado libre ó combinado.

Ahora bien, nosotros hemos descubierto que en la hi-
15 drogenación destructiva de materiales carbonosos destilables se obtienen resultados muy buenos cuando se trabaja en contacto con un halógeno, un metaloide que no sea halógeno, que en estado libre elemental sea sólido á 18° C., y á la presión atmosférica, y además un óxido metálico, un hidróxido metálico, sulfuro ó fosfato metálico ó un metal del grupo 5 y 6
20 del sistema periódico ó compuesto de los indicados metales

en cuanto éstos no se hayan citado antes.

Como ejemplos de éstas substancias últimamente mencionadas pueden citarse los óxidos, hidróxidos, sulfuros, ó fosfatos de litio, cobre, plata, magnesio, zinc, estaño, cadmio, aluminio, titanio, vanadio, silicio, molibdeno, tungsteno, cromo, uranio, manganeso, renio, níquel, cobalto ó hierro. Los nitruros ó halogenuros de vanadio, molibdeno, tungsteno, cromo ó uranio, pueden también emplearse con ventaja en la combinación catalítica en conformidad con el presente invento.

El halógeno ó el indicado metaloide puede emplearse en estado libre ó combinado y preferentemente en la indicada combinación se emplean compuestos que contengan un halógeno combinado y también un metaloide combinado.

Siempre que se empleen fósforo, azufre, selenio, telurio, ó silicio ~~é bon~~ ó sus compuestos ó algunos de éstos junto con uno ó más halógenos, por ejemplo, compuestos que contengan halógeno y cualquier otro de éstos metaloides, no se necesita emplear los compuestos metálicos adicionales antes indicados, aún cuando también en éste caso se obtienen resultados muy buenos con la adición de los indicados metales ó compuestos metálicos.

Los compuestos de metaloide que, particularmente, convienen para aplicarse en la combinación catalítica en conformidad con el presente invento, son los que contienen carbonos é hidrógeno, particularmente compuestos orgánicos halogenados y más especialmente los compuestos de bromo y cloro de la naturaleza indicada. Aunque muchos de los compuestos citados son líquidos en condiciones normales de temperatura y presión, se les puede mezclar fácil y completamente con los hidrocarburos que se han de tratar ó con materiales carbonosos sólidos como, por ejemplo, carbón, que puede impregnarse con ellos de manera que se asegure una dispersión intensa de los materiales catalíticos en las substancias que se han de hidrogenar destruc-



55 tivamente. Cuando se emplean los indicados catalizadores
 fluídos, el eliminar los residuos del catalizador de los pro-
 ductos de la reacción, lo cual á veces resulta muy molesto ,
 es en éste caso supérfluo, yá que los indicados compuestos
60 catalíticos se evaporan ordinariamente durante la hidrogena-
 ción. Otra ventaja de emplear compuestor orgánicos halogena-
 dos es que no se forman productos de polimerización ó conden-
 sación en los materiales iniciales, á los que se incorporan
 como algunas veces ocurre cuando se trabaja con halógenos li-
65 bres, por ejemplo yodo. Los indicados inconvenientes se evi-
 tan por lo menos en parte también cuando se trabaja con una
 mezcla de un halógeno y un metaloide libre en la combinación
 catalítica, según el presente invento.

 Como ejemplos de compuestos halogenados que contie-
 nen carbono é hidrogéno pueden citarse el cloroformo, yodo-
70 formo, bromoformo, los compuestos de cloro, bromo ó yodo
 de benceno, naftaleno, tolueno, xileno, fenol, cresol, an-
 traquinona ó nitrobenceno, ó cluraro de metile , cloruro de eti
 lo, cloruro de metileno, clururo de etileno ó los correspon-
 dientes bromuros ó yoduros ó también fluoroformo, fluorobence-
75 no ó fluoro naftaleno.

 Combinaciones catalíticas en conformidad con el pre-
 sente invento, en las que el arsénico ó el antimonio es el com-
 ponente metalóidico, dán también muy buenos resultados.

80 Algunos de los metaloides indicados por algunas de
 sus propiedades pueden también considerarse como metales ó
 son capaces de existir en una forma metálica, pero cuando se
 emplean en estado libre en conformidad con el presente inven-
 to, pueden también utilizarse en ésta forma. El tricloruro,
85 tribromuro, pentabromuro, sulfocloruro ,diyoduro, triyoduro
 de fósforo el monocloruro, tetracloruro de azufre, el mono-
 bromuro, monocloruro, tetracloruro, tetrabromuro, monoyoduro



tetraioduro de selenio; el monocloruro, el tetracloruro, mono-
bromuro, tetrabromuro, monoyoduro, tetrayoduro de telurio; el tri-
90 cloruro, tribromuro, triyoduro de arsénico; el tricloruro, pen-
tacloruro, tribromuro, triyoduro de antimonio; el tricloruro
de boro, los compuestos complejos de halogenuros metálicos ó
de halogenuros de amonio con los bromuros, yoduros ó cloruros
de telurio, los compuestos correspondientes de antimonio; el te-
95 tetracloruro y fluoruro de silicio, el ácido fluosilícico; todos
éstos pueden citarse como ejemplos de compuestos que permiten
aplicarse en conformidad con el presente invento. Varios de és-
tos compuestos pueden emplearse en la misma combinación cata-
lítica, si se desea.

100 Otros metales ó compuestos metálicos ó metaloides
ó compuestos de metaloides pueden emplearse simultáneamente
con las combinaciones catalíticas antes citadas.

Puede ser también ventajoso el empleo de vehiculos
ó agentes de dispersión, tales como carbón activo, piedra
105 pomez, gel de sílice, gel de alúmina ó pedazos porosos de ar-
cilla refractaria cocida. En algunos casos éstos vehículos pue-
den disponerse rígidamente en la caldera de reacción ó ésta
puede llenarse de ellos y los materiales iniciales se haran
pasar sobre los mismos junto con compuestos halogenados volátiles del ti-
110 po empleado como catalizador en conformidad con el presente in-
vento.

La cantidad de catalizador que se ha de agregar va-
ría entre 0.01 y 10% ó mas, preferentemente entre 0.1 y 3%
en peso del material inicial.

115 Como ejemplo de materiales iniciales pueden citarse
el lignito, carbón de piedra, pez, pizarras aceitosas, arenas
aceitosas, alquitranes, aceites minerales ó productos de frac-
cionamiento ó extracción de éstos ó productos obtenidos por la
hidrogenación destructiva ó craking de materiales carbonosos
120 destilables. Los catalizadores se adaptan también excelentemen-



te para la hidrogenación destructiva de asfaltos ó resinas ó para el refinado ó mejora por hidrogenación destructiva de materiales líquidos carbonosos , como las bencinas, benceno, acéite mineral, aceites lubricantes ó fracciones de alquitrán y tambien para la reducción en el contenido de hidrogeno de hidrocarburos por hidrogenación destructiva, proceso conocido como "aromatización".

125

La expresión "hidrogenación destructiva" siempre que se emplea debe entenderse que comprende las reacciones más variadas. Así ésta expresión comprende la conversión con gases hidrogenadores, de materiales carbonosos como carbón de todas las variedades, incluido el lignito ú otros materiales carbonosos, sólidos tales como pez, pizarras y madera, aceites minerales, alquitranes y productos de los mismos por destilación, conversión y extracción. La indicada hidrogenación destructiva puede utilizarse para producir hidrocarburos de todas clases tales como combustibles para motores y en particular combustibles antidetonantes para motores, aceites medios, queroseno y aceites lubricantes. La indicada expresión comprende también la eliminación de impurezas que no son hidrocarburos, tales como substancias que contienen azufre ú oxígeno ó compuestos nitrogenados, por la acción de hidrógeno ó gases que contienen ó suministran hidrógeno, á partir de materiales carbonosos brutos, por ejemplo, el refinado, por tratamiento con hidrógeno, de benzol bruto, de combustibles brutos para motores ó de aceites lubricantes. La indicada expresión comprende además la conversión de compuestos orgánicos que contienen oxígeno ó azufre, para producir los correspondientes hidrocarburos ó hidrocarburos hidrogenados , por ejemplo, la conversión de fenoles ó cresoles en los correspondientes hidrocarburos cíclicos ó productos de la hidrogenación de los mismos. Finalmente incluye la hidrogenación de compuestos no saturados y más particularmente de hidrocar-

130

135

140

145

150



155 buros no saturados ó de compuestos aromáticos y más particularmente de hidrocarburos aromáticos, por ejemplo, para producir hidrocarburos hidroaromáticos.

Las indicadas reacciones con hidrógeno ó gases que lo contienen, que pueden realizarse en la fase líquida ó gaseosa, se efectúan de ordinario á temperaturas entre 250° y 700°C., y como regla general entre unos 380 y 550° C. Las presiones empleadas son ordinariamente superiores á 20 atmósferas y como regla general preferentemente superiores á 50 atmósferas. En algunas reacciones, sin embargo, por ejemplo en el refinado de benzol bruto es preferible emplear presiones menores; 165 por ejemplo del orden de 40 atmósferas. Pero generalmente se utilizan presiones de unas 100, 200, 300, 500, y en algunos casos hasta de 1,000 atmósferas.

La cantidad de hidrógeno conservado en el espacio de reacción ó partes comunicadas con el si las hay, varía grandemente con la naturaleza de los materiales iniciales particulares ó tratados en conformidad con el resultado perseguido. 170 En general se emplean 400, 600, 1,000 metros cúbicos ó más de hidrógeno medidos en condiciones normales de temperatura y presión, por tonelada de material carbonosos tratado.

175 Es particularmente conveniente el trabajar en forma continua introduciendo nuevo material carbonoso en la caldera de reacción y separando continuamente de ella los productos, Si se desea pueden emplearse varias calderas de reacción en las que se mantengan diferentes condiciones de temperatura 180 y/o presión si es necesario, y en las que puedan emplearse diferentes catalizadores. Los productos de la reacción suficientemente transformados pueden eliminarse por detrás de cualquiera de las calderas de reacción. Los materiales que no hayan reaccionado suficientemente pueden volverse al ciclo ó tratarse en 185 otra caldera de reacción.



Los gases que se han de utilizar en la reacción pueden estar constituidos de hidrógeno sólo ó de mezclas que contengan hidrógeno, por ejemplo, una mezcla de hidrógeno con nitrógeno, ó gas de agua, ó de hidrogeno mezclado con
130 anhídrido carbónico, hidrógeno sulfurado, vapor de agua ó metano ú otros hidrocarburos. El hidrógeno también puede generarse en la cámara de reacción por la actuación reciproca de agua, y carbón, óxido de carbono, hidrocarburos ó similares.

También se ha descubierto ser conveniente agregar
135 al gas hidrogenados, en particular cuando se trabaja continuamente, una pequeña cantidad de un halogenhídrico, por ejemplo de unos 0.5 á 5% de ácido bromhídrico ó clorhídrico calculado por el material inicial.

Los catalizadores en conformidad con el presente invento se distinguen respecto á los compuestos halogenados empleados hasta ahora como catalizadores, por su actividad disociadora y de hidrogenación en más alto grado. Este último efecto aparece particularmente con relación a la conversión de estos componentes de los materiales iniciales de peso molecular muy elevado. La indicada acción del catalizador tiene particular importancia cuando materiales iniciales de elevado punto de ebullición se convierten en aceites medios y se hacen retornar á la caldera de reacción, los productos que hierven por encima del límite superior, de ebullición de los
140 aceites medios, puesto que trabajando con un catalizador, según el presente invento, tiene lugar yá á temperaturas altas una hidrogenación muy considerable cerca de la disociación, de tal manera que no se presenta productos de condensación pobres en hidrógeno en la porción de aquellos productos que se vuelven continuamente á la caldera de reacción.
145
150
155

Otra ventaja obtenida del empleo de los catalizadores es que los productos de bajo punto de ebullición obtenidos no están completamente saturados de hidrógeno. Así, hidroge-



160 nando destructivamente aceites medios en la fase gaseosa
según el proceso del presente invento, se obtiene de ellos ben-
cinas con un bajo contenido de hidrógeno, trabajando materiales
carbonosos destilables de alto punto de ebullición por hidroge-
nación destructiva en la fase líquida en presencia de los cata-
lizadores antes mencionados, se obtienen aceites medios é hi-
165 drocarburos de bajo punto de ebullición con un bajo contenido
de hidrogeno, en tanto que los productos de alto punto de ebu-
llición, tienen un contenido considerablemente más alto de hi-
drógeno con relación al carbón, que los materiales iniciales.

Los catalizadores según el presente invento ofre-
cen particulares ventajas trabajando en la fase gaseosa. En és-
170 te caso se emplean como materiales iniciales principalmente
aceites medios. Trabajando con los indicados catalizadores es
posible obtener con solo una operación una bencina de un valor
antidetonaante muy alto y un aceite medio que posee un conteni-
do bastante elevado de hidrógeno y que puede utilizarse direc-
175 tamente, con gran ventaja como un aceite Diesel ó aceite lam-
pante ó que puede volverse á la caldera de reaccion para su con-
versión completa en bencina.

El catalizador puede incorporarse yá antes de
introducir los materiales en la zona de calefacción ó durante
180 el caldeo previo ó durante la reacción. Si se quieren emplear
mezclas de diferentes catalizadores, pueden introducirse los
componentes separados de la mezcla catalítica en los materiales
carbonosos que se han de tratar, en diferentes partes del apa-
rato.

185 Las porciones porcentuales que se indican en la
presente memoria se deben entender en peso si no se dice otra
cosa.

Los ejemplos siguientes ilustrarán mejor la na-
turaleza del presente invento, si bien debe entenderse que este
185 no se limita á ellos.

E J E M P L O I

Los componentes de un aceite mineral con punto de ebullición superior á 325° C se calientan junto con hidrógeno á una presión de unas 250 atmósferas y á una temperatura de unos 450° C en un precalentador calentado con gases de llama. 20 % en peso de un catalizador finamente molido y preparado con 20 partes de bisulfuro de tungsteno y 80 partes de un catalizador compuesto de ácido molíbdico, óxido de zinc y óxido de magnesio, se agregan al aceite inicial. Después que el material ha pasado por el precalentador se mezcla con él bromuro de etileno, por ejemplo, en la caldera de reacción en tal cantidad que se tengan 0.1 % de bromuro en dicha caldera con relación al peso del material carbonoso nuevo introducido. Se obtiene un producto cuyo 60 % hierve por bajo de 325° C. El residuo de la destilación hierve por encima de 325° C y lleva un elevado contenido de hidrógeno, pudiéndosele introducir de nuevo en la caldera de reacción junto con nuevo material de partida. El catalizador empleado da por resultado que la cantidad de asfalto contenida en la caldera de reacción quede muy baja durante la reacción.

En lugar de bromuro de etileno, puede emplearse bromobenceno, cloroformo ó cloruro de etileno.

E J E M P L O, 2

Se muele finamente lignito y se impregna con una disolución de molibdato de amonio, de manera que el carbón contenga 0.02 % en peso de molibdeno calculado como ácido molíbdico. El carbón pulverizado se convierte luego en una pasta con un peso igual de un aceite que hierva por encima de 300° C., y obtenido por una hidrogenación destructiva previa del mismo carbón. La pasta junto con hidrógeno á una presión de unas 250 atmósferas se hace pasar á través de un precalentador ca-



220 lentado con gas, en el que los componentes de la reacción se calientan previamente á una temperatura de 455° C. Se introduce en el depósito de reacción una cantidad de clorobenceno tal que se tenga 0.01 % de cloruro calculado por el peso de la pasta de carbón tratada. Gracias á la acción catalítica del clorobenceno el contenido asfáltico de los residuos se reduce próximamente á la mitad.

225 En lugar del clorobenceno arriba mencionado, puede también emplearse parafina clorada.

E J E M P L O , 3

230 Los componentes de un aceite mineral con punto de ebullición superior á 325° C., se mezclan con 2% en peso de monocloruro de azufre. La mezcla se introduce en un autoclave y se comprime en el hidrógeno á una presión de 180 atmósferas. Luego el autoclave se calienta durante un periodo de dos horas á una temperatura de 445° C. Se obtiene un aceite, cuyo 70 % se compone de bencina y aceite medio. El peso específico de la bencina, y el aceite medio y el residuo obtenido es de 0.76, 0.846 y 0.912, respectivamente,

235

::--::--::--::--:: N O T A ::--::--::--::--::

240 Se reivindica como nuevo y de propia invención.

245 1. Un procedimiento para la hidrogenación destructiva de materiales carbonosos destilables, el cual comprende el tratamiento de dichos materiales carbonosos con un gas que contiene hidrógeno, mientras se encuentran en contacto con un halógeno, un metaloide distinto de un halógeno, que en estado elemental libre es sólido á 182° C., y a la presión atmosférica y además como , substancia metálica un óxido metálico, un hidróxido metálico, un sulfuro metálico ó fosfato metálico ó un



metal de los grupos 5 y 6 del sistema periódico ó compuestos de dichos metales distintos de los hasta ahora reivindicados.

2. Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado por la aplicación del halógeno y del metaloide distinto de un halógeno, en forma de un compuesto que contiene un halógeno combinado y también un metaloide combinado.

3. Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 y 2, caracterizado porque se trabaja en contacto con fósforo, azufre, selenio, teluro, ~~ó~~ silicio ~~ó~~ ~~boro~~ ó los compuestos de éstos ó algunos de éstos junto con uno ó varios halógenos.

4. Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 3, caracterizado porque se trabaja sin adición de una sustancia metálica.

5. Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado por emplear como metaloide un compuesto orgánico halogenado.

6. Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 á 5, caracterizado porque se trabaja en contacto con un compuesto orgánico halogenado y un compuesto de un metal del grupo 6 del sistema periódico .

Esta patente recae sobre " UN PROCEDIMIENTO PARA LA HIDROGENACION DESTRUCTIVA DE MATERIALES CARBONOSOS DESTILABLES", como queda descrito en la presente memoria y caracterizado en la anterior Nota.

Lo tachado "ó boro" no vale.

Madrid 17 de Noviembre de 1932.