

Memoria descriptiva que se acompaña á la Solicitud de Patente de Invención por VEINTE años, á favor de Imperial Chemical Industries Limited, residente en London SW.1, Imperial Chemical House, Millbank ( Inglaterra), por: "MEJORAS EN EL PROCEDIMIENTO PARA LA HIDROGENACIÓN DESTRUCTIVA DE MATERIALES CARBONOSOS", presentada en el Ministerio de Industria y Comercio.

El presente invento se refiere á mejoras en la hidrogenación destructiva de materiales carbonosos.

Unos de los objetos del presente invento, es mejorar el rendimiento en aceites ligeros obtenidos en éstos procesos y el reducir las pérdidas debidas á la formación de hidrocarburos gaseosos.

Es bien sabido que en la producción de aceites ligeros y en particular de bencinas por la hidrogenación destructiva de materiales carbonosos sólidos, como son las distintas clases de carbón incluido el bituminoso y el lignito, puestos en la forma de una pasta ó suspensión en aceites, adecuados ó en forma de aceites pesados de hidrocarburo, es conveniente trabajar en diversas fases.

En éstos procesos la primera fase (licuefacción) se ha ejecutado hasta el presente en condiciones con las que se obtenían cantidades considerables de aceites medios y bencinas, pero nosotros hemos descubierto que ésto supone un inconveniente á causa de que simultáneamente se produce una formación considerable de gas.

Hemos descubierto que se obtienen muy elevados rendimientos en aceites ligeros y en particular en bencinas, con un mínimo de pérdidas debidas á la formación de gas, sometiendo los materiales carbonosos sólidos en particular los carbones en forma de una pasta



ó suspensión en un aceite dispersor, á la hidrogenación destructiva en la fase líquida (fase de licuefacción) efectuando la alimentación en tal proporción, habida cuenta de las condiciones de temperatura y presión, que se forme una gran proporción de aceites pesados volátiles, separando las fracciones ricas en éstos aceites pesados por lo menos en parte de por lo menos parte de los otros productos de la reacción, sometiendo dichos aceites pesados volátiles por lo menos en parte á la hidrogenación destructiva en condiciones tales que como productos de transformación se produzcan principalmente aceites medios y ligeros (fase de la conversión de los aceites pesados), separando éstos aceites medios y ligeros al menos en parte de al menos parte de los otros productos de la reacción de ésta fase y tratando los indicados aceites medios y/o ligeros por lo menos en parte en condiciones tales que se produzcan principalmente bencinas (fase de la conversión de aceites medios).

El procedimiento se adapta muy particularmente para la conversión de carbón bituminoso en aceites hidrocarburos ligeros ó en bencinas, pero también se obtienen ventajas cuando como materiales iniciales se emplean lignito, turba, turbanita ó madera ó en algunos casos cualesquiera clases de antracita. Las arenas oleaginosas ó pizarras, si es necesario convenientemente trituradas, pueden también tratarse como materiales iniciales, particularmente si su contenido en substancia mineral no es elevado.

En lugar de materiales iniciales carbonosos sólidos se pueden también tratar en la así llamada indicada fase de licuefacción como materiales iniciales los carbonosos semisólidos ó aceites pesados no volátiles y en éstos casos puede de ordinario prescindirse de todo aceite dispersor.

Así el método de trabajar hasta ahora descrito puede ser ventajoso para la hidrogenación de alquitranes muy pesados, pez ó aceites minerales muy pesados, como materiales de partida.



Hemos descubierto que en los procesos multifásicos para la conversión de carbón en aceites de bajo punto de ebullición con el fin de obtener una reducción de las pérdidas, debidas á la formación de productos gaseosos en un alto grado, las condiciones, en particular las relativas á la alimentación de la caldera de reacción en la fase de licuefacción, se deben regular de manera que se produzca esencialmente la proporción máxima de aceites volátiles pesados y que se logre una producción mínima de sustancias orgánicas insolubles volviendo en ciclo éstas sustancias á la fase de licuefacción.

Cuando en la presente memoria se habla de sustancias orgánicas insolubles, se entienden las que son insolubles en la bencina.

Por lo demás también de ordinario existe ceniza en los productos de la fase de licuefacción cuando se someten á hidrogenación destructiva materiales carbonosos sólidos.

Debido al tiempo de reacción verdaderamente breve, la cantidad de sustancias orgánicas insolubles en los productos de reacción de la fase de licuefacción, es considerable. El aumento en el rendimiento de sustancias orgánicas insolubles aumentando el rendimiento de aceite pesado y la reducción en el rendimiento gaseoso aumentando el rendimiento en aceites pesados se ilustran en la figura 3.

La ordenada indica el tiempo de reacción siendo arbitrarias las unidades y las abscisas representan rendimientos en aceite pesado, en gas y en sustancias orgánicas insolubles, expresados como un porcentaje de carbón exento de ceniza y humedad. La curva AB indica los rendimientos en aceite pesado, la curva CD los rendimientos en gas y la curva EF los rendimientos en sustancias orgánicas insolubles.

Es posible obtener una conversión casi completa del material inicial carbonoso sólido en aceite sometiendo la sustancia orgánica insoluble, separada de la mayor parte de la ceniza, á una ulterior hidrogenación, ó volviéndola al ciclo de la fase de licuefacción del

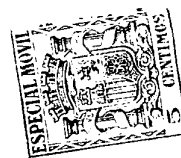


proceso acabado de describir ó tratarla en una caldera separa de  
reacción en condiciones similares á las de la primera fase de licue-  
facci3n del proceso.

Aunque es sabido que el material s3lido carbonoso no  
transformado ó parcialmente transformado, ó la substancia org3nica  
insoluble, es susceptible de una ulterior hidrogenaci3n y puede así  
convertirse en aceite, este proceso en el que se obtiene una cantidad  
verdaderamente grande de substancia org3nica insoluble en los pro-  
ductos que abandona la caldera de reacci3n se habr3a mirado hasta el  
presente á primera vista como antiecon3mico ya que la mayor parte de  
3sta substancia org3nica insoluble se debe esperar que acompa3nará  
á la ceniza, cuando 3sta 3ltima se separe de los productos siguien-  
do los métodos hasta ahora usados para la separaci3n de la ceniza.

Esta se separaba hasta el presente centrifugando los productos  
líquidos brutos de la reacci3n (ó una porci3n de los mismos) en un  
proceso cíclico, en que parte de los dichos productos líquidos bru-  
tos se volvía en ciclo á la caldera de reacci3n y el lodo resultante  
de substancia s3lida y aceite arrastrado requería un tratamiento es-  
pecial para recuperar el aceite. Cuando se trabaja de 3sta manera, la  
mayor parte ó toda la substancia org3nica s3lida queda contenida en  
el lodo y no puede recuperarse en forma práctica, y á no ser tratan-  
do dicho lodo de manera que se carbonice ó gasifique la substancia  
org3nica s3lida y así se obtenga una pequeña proporci3n de productos  
aprovechables, la indicada substancia org3nica s3lida en el lodo  
debía considerarse hasta ahora como perdida.

Sin embargo nosotros hemos descubierto que si la fase de li-  
cufacci3n en la hidrogenaci3n destructiva de materiales carbonosos  
s3lidos se conduce de manera que los productos líquidos brutos de  
la reacci3n contengan una gran cantidad de substancia org3nica inso-  
luble, es posible de modo sencillo y eficaz el separar la ceniza de  
la mayor parte de la substancia in3rganica insoluble centrifugando  
imperfectamente los productos líquidos de suerte que no se obtenga



115 una separación clara de líquidos y sólidos. Esto se logra aumentando la proporción de la alimentación á la centrífuga por encima de lo que proporcionaría la separación óptima y/o manteniendo la temperatura en la centrífuga por bajo de aquella con la que se produciría la indicada separación óptima, y/o teniendo menos aceite  
120 medio ú otro líquido diluyente en el material que se vá á centrifugar del que se necesitaría para lograr la separación óptica.

De ésta manera cuando se centrifuga de modo que se separe sólo una parte de la total de sólidos, se separa un lodo que contiene la mayor parte de la ceniza con sólo una pequeña proporción de substancia  
125 orgánica insoluble comparada con la cantidad existente en los productos brutos líquidos de la reacción. El lodo filtrado que abandona la centrífuga contiene así la mayor parte de la substancia orgánica insoluble y puede someterse á la ulterior hidrogenación según se ha descrito. En un proceso cíclico el contenido de ceniza del líquido de la  
130 reacción puede dejarse que se acumule en cierto grado en el aceite circulante que ha pasado á través del sistema de licuefacción, después de lo cual se lo mantiene constante centrifugando una parte ó todos los productos líquidos brutos de la reacción y separando el lodo según se ha descrito.

135 En la licuefacción de material carbonoso sólido, por ejemplo de carbón y en particular de carbón bituminoso, es particularmente ventajoso el hacer pasar un lodo filtrado á la fase de licuefacción conteniendo por lo menos 2.5% de substancia orgánica insoluble calculada sobre el total introducido en la caldera de reacción.

140 En la práctica la fase de licuefacción del proceso se ejecutará ordinariamente según las siguientes líneas aproximadas:

Un material sólido carbonoso, por ejemplo carbón, se convierte en una pasta con una cantidad conveniente, por ejemplo entre 50 y 150% de su propio peso de aceite pastificante, y se somete á la hidrogenación destructiva, preferentemente agregando una cantidad conveniente de catalizador.  
145



En la ejecución del procedimiento no es esencial el eliminar los elementos de bajo punto de ebullición del aceite empleado para hacer la pasta sometida á la primera fase del procedimiento, los cuales se evaporizarán en las condiciones de la reacción. Al contrario ofrece ventajas, el que el aceite empleado para producir la pasta, además de aceite pesado, contenga una cantidad conveniente (por ejemplo 30 á 60%) de aceite medio, ya que con ello la pasta se hace más móvil y para un espacio dado de reacción puede lograrse en aumento de la cantidad pasada del material sólido carbonoso. La adición de aceite medio á la pasta en la forma dicha se ha descrito y reivindicado en nuestra anterior patente inglesa Número 959.108.

Los compuestos de metales de los grupos quinto ó sexto del sistema periódico, compuestos de estaño ó de metales del grupo del hierro constituyen muy buenos catalizadores para la fase de licuefacción si se quiere en unión con substancias convenientes activadoras. Se han obtenido por ejemplo buenos resultados con oxalato de estaño ó ácido molibdaico, si se quiere junto con un compuesto de un metal, del segundo grupo del sistema periódico, por ejemplo óxido de cinc ó magnesia, ó sulfuro de molibdeno ó wolfram, óxido de hierro ó hidroxido ó sulfuro de hierro. Las cantidades de catalizador agregado no deben ordinariamente exceder de 5 % del material sometido á tratamiento y es preferible sean inferiores á 1%. Frecuentemente son eficaces cantidades muy pequeñas de catalizador, por ejemplo cantidades entre 0,1 ó 0,001 % ó aún inferiores.

La presión empleada en la fase de licuefacción es usualmente superior á 50 atmósferas, por ejemplo de 200 á 300 atmósferas y la temperatura cuando por ejemplo se trata carbón se encuentra de ordinario entre los 380° y 470° C. y preferentemente no es superior á 465° C. Los métodos de trabajar los productos de reacción se han descrito por ejemplo en las patentes británicas número 311.193 y 336.610. El material que abandona la caldera de reacción se lleva de ordinario á un depósito colector caliente, del que se expulsan los productos gaseosos y de vapor. Los productos normalmente



180 líquidos que contienen cantidades apreciables de bencina pero que  
son pocas comparadas con las cantidades de bencina existentes  
en los productos de la fase de licuefacción según hasta ahora prac-  
ticada, pueden recuperarse mediante refrigeración y recogerse en un  
depósito frío mientras que los gases después de ajustar convenientemen-  
185 te su composición como deseada se conducirán de nuevo al ciclo gaseoso.  
Los productos líquidos del depósito colector frío se llevan á un  
alambique donde pueden destilarse á cualesquiera condiciones convenien-  
tes de presión y si se desea con adición de hidrógeno.

Es conveniente rebajar la presión sobre los productos líquidos an-  
190 tes de someterlos á la destilación, en cuyo caso ésta puede efectuar-  
se á una presión de hasta 6 atmósferas ó á la presión atmosférica,  
ó, si se desea, á presión inferior, aún en el caso de que algunos  
ó todos los productos de la destilación ó los residuos de ésta hayan  
de someterse á una hidrogenación ulterior que exija recomprimirlos.  
195 Hemos descubierto que cuando se destila á presiones no superiores  
á 6 atmósferas, ó á presión atmosférica ó presión reducida, frecuen-  
tamente se logra separar mejor las varias fracciones por ejemplo de  
aceites medios y pesados, con más facilidad que si se destila á pre-  
siones más altas. De éstas alambique cantidades relativamente  
200 escasas de una fracción de bencina pueden de ordinario recuperarse  
las cuales serán convenientes para emplearse como tales ó se las  
podrá someter por ejemplo á un tratamiento para mejorar sus cualidades  
antidetonaentes. Además de éste alambique se recuperan también los pro-  
ductos y en particular los aceites medios y pesados que se han de some-  
205 ter á un ulterior tratamiento, por ejemplo para la producción de  
aceites medios ó bencinas. Si en éste alambique se recupera un lodo,  
éste puede volverse á llevar al ciclo á la fase de licuefacción  
ó trasladarse a otra caldera de reacción para producir aceites  
pesados. Una porción suficiente del aceite pesado producido  
210 en la fase de licuefacción y preferentemente no más, se vuelve al  
ciclo para formar otras pastas de carbón y el aceite pesado restante,



1  
215 tratado como antes se ha descrito, se lleva á la segunda fase (conversión del aceite pesado) que se realiza preferentemente en la fase líquida.

220 Cuando sea necesario, el lodo y/o el aceite pastificante pesado puede llevarse á una centrífuga para separar por lo menos una porción de los constitutivos de la ceniza en la forma antes indicada. La ceniza se podrá tirar si se desea después de recuperar algún aceite contenido en la misma mientras que el producto centrifugado se lleva á la caldera ó calderas de reacción. Preferentemente se disponen cambiadores térmicos, si es necesario.

225 Hemos descubierto que la cantidad de gas producido en la hidrogenación destructiva de aceite pesado volátil (por ejemplo en la fase de conversión del aceite pesado) para producir aceites medios ó ligeros, viene determinada en un grado considerable por la cantidad de aceite medio presente en el proceso y que si se toman precauciones para eliminar completa ó esencialmente completamente la totalidad de las fracciones del aceite que hierven por bajo de 230 300°C, la hidrogenación destructiva de los aceites que hierven á temperaturas superiores á 300° C, puede realizarse con rendimientos gaseosos grandemente reducidos y el volúmen de reacción requerido se reduce considerablemente. Por consiguiente, según el presente invento los aceites pesados producidos en una fase pre- 235 via destructiva de hidrogenación (licuefacción) se privan por completo ó casi completamente de todos los componentes que hierven por bajo de 300° C y luego se someten á la hidrogenación destructiva, con preferencia en la fase líquida. Los hidrocarburos líquidos pesados y volátiles, como los aceites minerales ó alquitranes, que se han privado completa ó casi completamente de todos 240 los componentes que hierven por bajo de 300° C., se pueden hidrogenar en forma análoga destructivamente, preferentemente en la fase líquida, para la producción de aceites medios. Los productos obteni-



dos que de ordinario se componen de aceites medios, ligeras cantida-  
 245 des de bencina, aceites pesados no transformados y cantidades rela-  
 tivamente pequeñas de gas, se separan y el aceite pesado se vuelve  
 preferentemente al proceso ó se conduce á otra caldera de reacción  
 para la producción de aceites medios, preferentemente después de al-  
 gunos esfuerzos hechos para eliminar sustancialmente todos los cons-  
 250 tituyentes con punto de ebullición inferior á 300° C.

La influencia de la presencia del aceite medio en la hidrogena-  
 ción destructiva de aceites pesados se ilustra por los siguientes  
 ejemplos:

Un aceite pesado conteniendo 20 % de sustancia orgánica inso-  
 255 luble, se sometió á la hidrogenación destructiva á una temperatura  
 de 470° C y á una presión de 250 atmósferas en proceso continuo,  
 volviéndose á introducir en el ciclo el aceite pesado no transfor-  
 mado y la sustancia orgánica insoluble. En éstas condiciones el rendi-  
 miento, expresado como un porcentaje del aceite pesado y de la  
 260 sustancia orgánica insoluble transformada fué como sigue:

Bencina y aceite medio .....	80 %
Gas .....	23 "
Líquido acuoso.....	3 "

La absorción de hidrógeno llegó al 6 %.

265 La conversión por pasada fué de 26 %.

La anterior experiencia se repitió luego en idénticas con-  
 diciones de temperatura, presión y tiempo de reacción, pero estan-  
 do el material inicial formado por 56 % de aceite pesado, 14 % de  
 insolubles y 30 % de aceite medio. Los rendimientos obtenidos fue-  
 270 ron los siguientes calculados como un porcentaje del aceite pesado  
 y de la sustancia orgánica insoluble transformada:

Bencina y aceite medio .....	75 %
Gas.....	31 %
Líquido acuoso.....	3 %



275 La absorción del hidrógeno llegó al 7 %  
La conversión por pasada fué de 20 %.

Frecuentemente la formación de hidrocarburos gaseosos se aumenta en la hidrogenación destructiva de los aceites pesados en aceites medios por la presencia en dichos aceites pesados sometidos á la  
280 hidrogenación destructiva, de materiales orgánicos insolubles ó asfálticos pesados y por lo mismo será conveniente eliminar parte y preferentemente todos los materiales asfálticos pesados y orgánicos insolubles, además de eliminar los componentes de bajo punto de ebullición mencionados en los anteriores párrafos. El hecho de  
285 que la ausencia de materiales asfálticos y orgánicos insolubles en la alimentación de la hidrogenación destructiva de aceites pesados en aceites medios ó aceites ligeros, por ejemplo en la fase de conversión de aceites pesados, dá mejores resultados hace que la hidrogenación de los destilados de aceite pesado únicamente en la  
290 fase de conversión de éste aceite y el retorno de las sustancias orgánicas insolubles sólo á la fase primera de licuefacción, resulte preferible á la alternativa de tratar el aceite pesado junto con sustancias asfálticas y orgánicas insolubles en una segunda fase.

Los siguientes experimentos comparativos ilustran los efectos  
295 que con la presencia de sustancias orgánicas insolubles y de asfaltos pueden tenerse en la producción de aceites medios á partir de aceites pesados.

Un aceite pesado obtenido de la hidrogenación destructiva de una suspensión de aceite y carbón, se privó por destilación de todos  
300 los materiales insolubles y contenía 2.9 % de aceite medio ( componentes hirviendo por bajo de 300° C). Este material se sometió á la hidrogenación destructiva á una temperatura de 470° C y á una presión de 250 atmósferas en presencia de un catalizador compuesto de ácido molíbdico y empleando tal tiempo en la reacción  
305 que la conversión importó por pasada el 26 %. En éstas condiciones



los rendimientos obtenidos fueron los siguientes:

Bencina .....	10.6 %
aceite medio .....	74.2 "
Gas .....	17 "

310 Este experimento se repitió luego agregando al aceite pesado destilado el 5 % de un aceite pesado bruto conteniendo sustancia asfáltica insoluble. Los rendimientos fueron los siguientes:

Bencina.....	10.9 %
aceite medio.....	67.8 "
Gas.....	23.4 "

315

Es muy ventajoso el eliminar de todos los constituyentes más ligeros con punto de ebullición inferior á 300° C, por destilación ú otros medios convenientes, tales hidrocarburos pesados como se los obtiene de una hidrogenación previa destructiva y en particular por la hidrogenación destructiva de carbón y los cuales se han de someter á una ulterior hidrogenación destructiva para producir aceites medios ó ligeros, ya que así se logra un máximo de rendimiento de éstos aceites medios y ligeros, con un mínimo de formación de gases, del material básico inicial que se ha de transformar en diversas fases. Además siempre que puedan lograrse buenas condiciones para la primera fase (de licuefacción), la hidrogenación del aceite pesado en la transformación de éste se debe efectuar en ausencia de materiales insolubles ó asfálticos.

320

325

El aceite pesado insuficientemente ó no transformado se vuelve ventajosamente al ciclo á la fase de conversión del aceite pesado ó se lleva á otra caldera ó calderas de reacción para convertir los aceites pesados en aceites medios, preferentemente después de haberlo privado de todos los componentes que hierven por bajo de 300° C.

330

335



En la fase de conversión del aceite pesado es preferible mantener condiciones de reacción algo más intensas que en la primera fase. Por ejemplo se pueden emplear temperaturas entre 400 y 500° C., siendo en particular conveniente una temperatura de 470° C.

Usualmente se emplean catalizadores convenientes en la fase de conversión del aceite pesado. Como ejemplo se pueden mencionar los catalizadores que contienen molibdeno ó sus compuestos, mezclas de compuestos de molibdeno, cinc y magnesio, compuestos de wolfram, compuestos de estaño, sulfuros de hierro, con ó sin vehículos tales como lignito, coque menudado, alúmina, carbón activo, bentonita, y similares. Entre los compuestos catalíticos pueden emplearse con ventaja los óxidos, sulfuros y haluros.

Como la presencia de aceite medio en ésta fase de conversión del aceite pesado se traduce en un aumento considerable de formación de gas, proponemos el limitar el tiempo de reacción en ésta fase, de suerte que sólo una porción del aceite pesado se convierta en aceite medio de una pasada.

El aceite pesado no transformado procedente de ésta fase puede destilarse preferentemente á presión atmosférica ó presión reducida ó á presiones que no excedan de 6 atmósferas, para la separación completa de los componentes de bajo punto de ebullición, y volverse luego á la fase de conversión del aceite pesado. En el caso límite, en el que sólo se realiza por un pasada una conversión muy pequeña, la producción gaseosa será mínima, pero éste procedimiento es evidentemente impracticable á causa del gasto añadido por la circulación del aceite pesado no transformado y puede esperarse que puedan lograrse mejores satisfactorias en la cantidad de gas producido, controlando las condiciones de suerte que por ejemplo por corrida en la segunda fase no se transforme más de unos 40% de aceite pesado.

El aceite medio ó ligero producido tanto en la fase de licuación como en la de conversión del aceite pesado del procedimiento, puede someterse á una ulterior hidrogenación destructiva (fase de la



conversión de aceite medio), preferentemente en la fase de vapor y  
370 en ésta fase se podrán emplear cualesquiera catalizadores conocidos  
y convenientes. Esta fase del proceso podrá llevarse a cabo en condi-  
ciones en las que produzcan gasolinas antidetonantes.

Esta fase del proceso se practica de ordinario á presiones su-  
periores á 50 y los mejores resultados se obtienen por regla gene-  
375 ral empleando presiones de unas 200 á 300 atmósferas, por ejemplo  
225 atmósferas. Las temperaturas empleadas se encontrarán de ordi-  
nario entre unos 350° á 550° c. El catalizador empleado podrá ser  
uno de los mencionados por ejemplo en la patente inglesa nº. 379.535  
y en particular el bisulfuro de wolfram ó un catalizador que con-  
380 tenga compuestos de molibdeno, óxido de cinc y magnesia, sulfuros  
de hierro ó compuestos catalíticos inmunes al envenenamiento del  
azufre depositado en estado coloidal sobre carbón activo.

Como ejemplos de gases hidrogenadores que pueden emplearse  
en conformidad con el presente invento, mencionaremos el hidrógeno  
385 sólo ó gases que contengan ó suministren hidrógeno, por ejemplo  
una mezcla de hidrógeno con nitrógeno, ó gas de agua ó hidrógeno  
mezclado con ácido sulfhídrico, metano ú otros hidrocarburos.

El invento se ilustrará mejor por los siguientes ejemplos com-  
parativos, si bien debe entenderse que no se limita á éstos ejem-  
390 plos:

EJEMPLO 1.

Se obtiene una pasta de carbón constituida por 50 % de carbón  
bituminoso, 55 % de aceite pesado conteniendo 8 % de sustancia in-  
soluble, y 15 % de aceite medio con un punto de ebullición entre  
395 200 y 300° c. Esta pasta se hidrogenó en presencia de un catali-  
zador de oxido estannoso á una temperatura de 400° c. y 100  
atmósferas de presión y empleando un tiempo de reacción tal que el  
aceite pesado en los productos de reacción era más del equi-  
valente al aceite pesado en la pasta inicial (fase de licuetac-  
400 ción). Además del aceite pesado y aceite medio que se volvieron al



ciclo para formar nuevas cantidades de pasta, los rendimientos fueron los siguientes calculados como un porcentaje del carbón exento de ceniza y de humedad.

	Bencina y aceite medio .....	55 %
405	Gas.....	10 "
	Acetite pesado.....	42 "
	Residuo orgánico insoluble.....	10 "
	Líquido acuoso.....	9 "

La absorción de hidrógeno fué de 6 %.

410 El aceite pesado y el residuo insoluble se separaron de éstos productos y todo el petróleo y aceite medio se separó por destilación después de reducir á la presión atmosférica. El aceite pesado y el residuo orgánico insoluble así obtenido se sometió luego á una segunda hidrogenación destructiva (conversión del aceite pesado) 415 á una temperatura de 470° C y 250 atmósferas de presión sin añadir una cantidad mayor de catalizador. En ésta segunda fase del proceso se reguló de manera el tiempo de reacción que la conversión del aceite pesado por pasaje no fué superior al 50 %. El residuo liviano de la ceniza el residuo insoluble y además suficientes aceites pesados y material orgánico insoluble se volvieron al proceso de los productos de 420 ésta segunda fase como aceite pastificante para la primera fase. El aceite pesado remanente y el material orgánico insoluble en el producto se llevaron de nuevo á través de la segunda fase, junto con otras cantidades de aceite pesado y de sustancia orgánica insoluble de los productos de la primera fase. Se obtuvieron los siguientes 425 rendimientos calculados como un porcentaje del carbón exento de ceniza y humedad llevado á la primera fase:



	Bencina y aceite medio.....	37 %
	Gas.....	11 "
430	aceite pesado y residuo insoluble pur- gado.....	5 "
	Líquido acuoso.....	1 "

La absorción de hidrógeno fue de 5 %

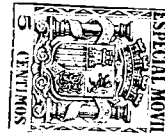
435 Por consiguiente, el rendimiento total en éste proceso de  
dos fases llego al 72 % de petróleo y aceite medio acompaña-  
dos de 21 % de pérdida como gas.

Los aceites medios se convirtieron en bencinas en la forma  
usual.

440 El procedimiento seguido en el ejemplo 1 se ilustra esquemá-  
ticamente en la figura 1 de los adjuntos dibujos.

La introducción del hidrógeno, carbón y aceite pastificante  
en la caldera de reacción 4 se indica por las líneas 1, 2 y 3 res-  
pectivamente. Después de la hidrogenación los productos pasan al  
depósito colector caliente 5, del que el aceite pesado, el mate-  
445 rial orgánico insoluble, el material inicial no transformado y  
la ceniza se sacan por los tubos 1, y el sistema reductor de pre-  
sión 14 llevándolos á una caldera de reacción de la segunda fase.  
Los productos más ligeros (aceite pesado volátil, alguna bencina  
y aceite medio) pasan á través del tubo 6 y del condensador 7 á un  
450 depósito colector frío 8 y después de atravesar por el sistema re-  
ductor de presión 9 se destilan en el alambique 10, del que se ex-  
pulsan el petróleo por el tubo 12, el aceite medio por el tubo 11 y  
una parte del aceite pesado destilado se conduce por el tubo 15 á  
la caldera de reacción de la segunda fase y el remanente se vuelve  
455 al proceso de la primera fase pasando por el tubo 16 al tubo 3 que  
suministra el aceite pastificante.

En la segunda fase se introduce hidrógeno en las calderas de  
reacción 17 y 18 y los productos después de hidrogenar se llevan  
al depósito colector caliente 19, desde el que los productos pesa-



460 dos pasan á través del sistema 20 reductor de presión á una ins-  
 talación 21 para recuperar el lodo la cual puede ser una centrífuga.  
 La ceniza se purga por el tubo 22, mientras que el filtrado se con-  
 duce de nuevo por los tubos 23, 24 y 3 á la primera fase. El  
 remanente de los productos pasa por el tubo 25 al condensador 26  
 465 y desde aquí al depósito colector frío 27, del que se lo conduce  
 por el sistema reductor de presión 28 á una instalación de des-  
 tilación 29. El petróleo se aparta en 31 y los aceites medios en  
 32 volviendo los aceites pesados por el tubo 30 á la caldera 17  
 de reacción de la segunda fase,

470 E J E M P L O 2.

Una pasta de carbón compuesta de 50 % de carbón bituminoso  
 unos 35 % de aceite pesado conteniendo 20 % de substancia inso-  
 luble, y 15 % de aceite medio con un punto de ebullición entre  
 200 y 300° C., se hidrogenó en presencia de un catalizador de  
 475 oxalato estannoso á una temperatura de 460° C y una presión de  
 250 at., empleando en la reacción tanto tiempo que el rendimien-  
 to de aceite pesado en el producto de la misma fué aproxima-  
 damente el máximo. Además del aceite pesado, la substancia in-  
 soluble y el aceite medio que había que volver al ciclo para  
 480 obtener nuevas cantidades de pasta, los rendimientos fueron los  
 siguientes calculados como un porcentaje del carbón exento de  
 ceniza y humedad:

	Bencina y aceite medio.....	46.2 %
	Gas.....	15.5 %
485	Aceite pesado.....	30.3 %
	Resíduo insoluble purgado.....	3.0 %
	Líquido acuoso.....	9.8 %
	Aceites pesados purgados con insolubles.....	2.0 %

La absorción del hidrógeno fué de 6.6 %

490 Una cantidad del resíduo insoluble equivalente al 3 % del  
 carbón juntamente con ceniza igual á la cantidad introducida con



el carbón, se eliminaron como una purga juntamente con una pequeña cantidad de aceite pesado. Todas las porciones remanentes insolubles y la ceniza en el producto se volvieron al ciclo junto con la cantidad requerida de aceite pesado y se emplearon como aceite pastificante para otro carbón y el aceite pesado existente en el producto en exceso respecto al requerido para el aceite pastificante, se obtuvo exento de petróleo, aceite medio, ceniza, y residuos insolubles por destilación y se hidrogenó en una segunda fase á una temperatura de 470° C. y presión de 250 atmósferas con la adición de un catalizador compuesto de molibdeno depositado sobre coque de lignito activado y neutralizado. En ésta segunda fase del proceso el tiempo de la reacción se ajustó de manera que la conversión de aceite pesado en productos de más bajo punto de ebullición no fuese por cada pasada mayor del 30 %.

La bencina y aceite medio se destilaron del producto y aparte de una pequeña purga del catalizador gastado, la totalidad del aceite pesado que se había resistido á la conversión en una pasada á través de la segunda fase, se volvió al ciclo y se volvió á pasar por la segunda fase juntamente con más aceite pesado de la primera. Se obtuvieron los siguientes rendimientos calculados como un porcentaje del carbón exento de cenizas y humedad introducido en la primera fase.

515	Bencina y aceite medio.....	25.7 %
	Gas.....	5.15%
	Líquido acuoso.....	0.72%

La absorción de hidrógeno fué de 1.27 %

El rendimiento total por consiguiente en éste proceso de dos fases fué de 71.9 % de petróleo y aceite medio acompañado de 25.5 % de pérdida como gas.

El aceite medio se convirtió en bencina por hidrogenación destructiva en la forma usual.



El procedimiento empleado en el ejemplo 2 se ilustra esquemáticamente en la figura 2 de los adjuntos dibujos.

525 El hidrógeno, carbón y aceite pastificante entran por los tubos 1, 2 y 3 respectivamente en la caldera de reacción 4 donde la mezcla se hidrogena y los productos se conducen á un depósito colector caliente 5. La mayor parte de los productos pasan á través del  
530 tubo 6 al condensador 7 y desde aquí á un depósito colector frío 8. El gas se saca de éste depósito colector frío y los productos líquidos pasan por el sistema reductor de presión 9 á la instalación de destilación 10. La bencina se expulsa por el tubo 12 y los aceites medios por el tubo 11 mientras que el aceite pesado destilado  
535 se conduce por el tubo 18 á una caldera de reacción 23 de la segunda fase. El lodo del depósito colector caliente 5 pasa por el tubo 13 al sistema reductor de presión 14 y desde aquí á la instalación de recuperación de lodos 15, de la cual se purga la ceniza y se separa  
540 por el tubo 17. El filtrado de la instalación de recuperación del lodo se vuelve al ciclo á través de la primera fase pasando por el tubo 16 al tubo 3 suministrador del aceite pastificante á la caldera de reacción de la primera fase. Parte del destilado aceite pasado se vuelve también al tubo 3 por el tubo 19.

545 El hidrógeno y un catalizador se introducen como se indica por los números 21 y 22 en la caldera de reacción de la segunda fase. Después de hidrogenar en ésta caldera de segunda reacción, los productos se conducen al depósito colector caliente 24 y el aceite pesado no transformado se vuelve á la caldera de reacción por medio del circulador 33 y los tubos 34 y 20, mientras se purga ó elimina una pequeña cantidad del catalizador gastado y se conduce á  
550 través del sistema reductor de presión 35 y los tubos 36 y 37 nuevamente al tubo 3 suministrador del aceite pastificante. Los productos hidrogenados van desde el depósito colector caliente por el tubo 25 á un condensador 26 y luego á un depósito colector frío 27. Después de reducir la presión en el sistema 28 los productos





parte, á una hidrogenación destructiva en condiciones en las que como productos de transformación se obtengan principalmente aceites medios y ligeros (fase de conversión del aceite pesado), separando éstos aceites medios y ligeros, por lo menos en parte, de al menos parte de los otros productos de reacción de ésta fase y tratando éstos aceites medios y/o ligeros por lo menos en parte en condiciones en las que se produzcan principalmente bencina (fase de conversión de aceite medio).

590

2. Mejoras según lo reivindicado en el punto 1, caracterizadas porque como material inicial se trata carbón bituminoso.

595

3. Mejoras en una modificación del procedimiento reivindicado en el punto 1, caracterizadas por la aplicación como materiales iniciales de aceites pesados no volátiles en lugar de, ó junto con, materiales iniciales carbonosos sólidos.

600

4. Mejoras en el procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizadas por regular las condiciones particularmente por lo que toca á la alimentación de la caldera de reacción en la fase de licuefacción de forma que esencialmente se produzca la proporción máxima de aceite pesado volátil y se obtenga una mínima producción de substancia orgánica insoluble, volviendo ésta á una fase de licuefacción.

605

5. Mejoras en el procedimiento según lo reivindicado en el punto 4, caracterizadas porque se trabaja á temperatura entre 380° y 470° C. preferentemente por bajo de 465° C., cuando el material inicial es carbón.

610

6. Mejoras según lo reivindicado en los puntos 4 y 5, caracterizadas porque se emplean otros procedimientos distintos al reivindicado en el punto 1, para la hidrogenación destructiva multifásica del carbón en aceites de hidrocarburo.

615

7. Mejoras según lo reivindicado en los puntos 1, 2 y 4 á 6, caracterizadas por centrifugar los productos que no han pasado más allá de una fase de vapor con los gases hidrogenantes en condiciones en



620 las que se obtenga una separación imperfecta del aceite y sustancias sólidas obteniéndose así un residuo de centrifugación rico en ceniza y/o otro material inorgánico y sometiendo por lo menos parte del filtrado que sale de la centrífuga á una ulterior hidrogenación destructiva.

625 8. Mejoras en el procedimiento según lo reivindicado en el punto 7, caracterizadas porque la separación centrífuga de la ceniza se aplica á los productos de una fase de licuefacción del proceso.

630 9. Mejoras en la aplicación del procedimiento reivindicado en los puntos 7 y 8, á otros procedimientos de hidrogenación cíclica destructiva, en los que la ceniza y/o otro material inorgánico se expulsa por purga.

10. Mejoras en el procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 y 4 á 9, caracterizadas porque el filtrado que sale de la centrífuga se vuelve á una fase de licuefacción del proceso.

635 11. Mejoras en el procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1, 2 y 4 á 10, caracterizadas porque un lodo de filtrado conteniendo por lo menos 2,5 % de substancia orgánica insoluble calculada sobre el total de substancia carbonosa introducida se pasa á una fase de licuefacción.

640 12. Mejoras en el procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1, 2 y 4 á 10, caracterizadas porque el lodo pobre en ceniza se lleva á una segunda fase del proceso.

645 13. Mejoras en el procedimiento según lo reivindicado en los puntos 7 á 12, caracterizadas porque se produce una separación imperfecta, en componentes sólidos y líquidos en la centrífuga introduciendo en ésta el material a una velocidad de alimentación mayor que la que permite la separación óptima en sólidos y líquidos y/o manteniendo la temperatura por bajo de aquella con la que se produciría la indicada separación óptima y/o teniendo menos aceite medio ú otro aceite diluyente en el material que se vá á ventrifugar  
650 que el que proporcionaría la indicada separación óptima.



14. Mejoras en el procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 á 13, caracterizadas porque en la fase de conversión del aceite pesado la producción de aceite medio á partir del pesado se realiza introduciendo éste último esencialmente exento de aceite medio en la caldera de reacción.

655

15. Mejoras en el procedimiento según lo reivindicado en el punto 14, caracterizadas por introducir en la caldera de reacción un aceite que no contiene más del 5 % de aceite medio.

660

16. Mejoras en el procedimiento según lo reivindicado en los puntos 14 y 15, caracterizadas porque el aceite de alimentación se mantiene esencialmente exento de sustancias orgánica insoluble ó de materiales asfálticos pesados.

665

17. Mejoras en el procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 á 16, caracterizadas porque la fase de conversión de aceite pesado se realiza en condiciones tales que por cada pasada no se convierta en aceite de hidrocarburo con punto de ebullición inferior á 300° C más que próximamente el 40 % del aceite pesado.

670

18. Mejoras en el procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 á 17, caracterizadas porque el lodo procedente de la primera fase de licuefacción de la hidrogenación destructiva, se lleva á otra caldera de reacción (segunda fase), si se desea junto con una porción de aceites pesados volátiles, tratando el lodo en ésta caldera de reacción en condiciones en las que se asegure una débil conversión del aceite pesado, separando los productos no volátiles en un material rico en cenizas y en otro material pobre en cenizas y rico en sustancia orgánica insoluble, volviendo por lo menos parte de ésta última á la fase de licuefacción, si se desea junto con una porción del aceite pesado.

675

680

19. Mejoras en la modificación del procedimiento reivindicado en el punto 18, caracterizadas por convertir el aceite pesado volátil procedente de la segunda fase, y si se desea, de la primera fase, en aceite medio en otra tercera fase de la hidrogenación destructiva



y por convertir el aceite medio en bencinas en una cuarta fase de la hidrogenación destructiva.

685 20. Mejoras en el procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 á 18, caracterizadas por separar los productos no volátiles de reacción de la hidrogenación destructiva del carbón en una porción rica en ceniza y otra porción pobre en ceniza y rica en substancia inorgánica insoluble, por descartar la porción rica en cenizas y  
690 volver la substancia orgánica insoluble á una fase de licuefacción del proceso, por tratar el aceite pesado volátil en una segunda caldera de reacción, si se desea volviendo al ciclo aceite pesado de la segunda fase á la primera fase del proceso y por tratar el aceite medio producido en ésta primera y/o segunda fase del proceso  
695 para producir bencina.

21. Mejoras en el procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 á 20, caracterizadas porque en la hidrogenación destructiva se trabaja con un catalizador que contiene un compuesto de estaño ó molibdeno.

700 22. Mejoras en el procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 á 21, caracterizadas porque se trabaja á una presión de más de 20 at., preferentemente á una presión de por lo menos 50 at.

705 23. Mejoras en el procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 á 22, caracterizadas porque en el proceso multifásico de la hidrogenación destructiva se reduce la presión sobre el producto condensado obtenido al menos en una de las fases del proceso y porque dicho producto se somete á un fraccionamiento á presión atmosférica, á presión reducida ó ligeramente elevada no superior á 6 atmósferas y porque al menos una de las fracciones producidas se comprime para someterla á una ulterior hidrogenación destructiva.  
710

24. Mejoras en el procedimiento para la hidrogenación destructiva de material carbonoso esencialmente como se ha descrito en los anteriores ejemplos



715 25. Mejoras en el procedimiento para la hidrogenación destructiva de materiales carbonosos esencialmente como se ha descrito con referencia á los adjuntos dibujos.

26. Mejoras en los aparatos para la hidrogenación destructiva de materiales carbonosos esencialmente como se ha descrito con referencia á los dibujos que se acompañan á la memoria provisional.

720 Esta patente recae sobre: " MEJORAS EN EL PROCEDIMIENTO PARA LA HIDROGENACION DESTRUCTIVA DE MATERIALES CARBONOSOS," como queda descrito en la presente memoria, caracterizado en la anterior Nota y representado en los adjuntos dibujos.

Madrid 18 de Julio de 1934.

