

138911



Memoria descriptiva que se acompaña a la Solicitud de Patente de Invención por VEINTE años, a favor de I n t e r n a t i o n a l Hydrogenation Patents Company Limited, residente en Vaduz (Liechtenstein), por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE CATALIZADORES", presentada en el Ministerio de Industria y Comercio.

El presente invento se refiere a un procedimiento para la producción de catalizadores particularmente adecuados para tratamientos con gases hidrogenadores de materiales carbonosos destilables, y más especialmente a hidrogenaciones destructivas, y a la
5 aplicación de estos catalizadores en dichos tratamientos.

Es sabido que el sulfuro de volframio y el de molibdeno, y los catalizadores que contienen sulfuro de volframio o de molibdeno, pueden emplearse, muy ventajosamente, en el tratamiento de materiales carbonosos destilables con gases hidrogenadores, por ejemplo, en la
10 hidrogenación destructiva de carbón, en la hidrogenación destructiva, hidrorefinación o hidroformación de aceites minerales, alquitranes, productos de destilación de éstos y similares. Hasta el presente, la producción de estos catalizadores se ha realizado en una forma relativamente complicada. Por ejemplo, el ácido volfrámico se
15 disolvía en amoníaco o en una disolución de sulfuro de amonio y, de la disolución así obtenida, se precipitaba la tiosal, con ácido sulfhídrico, a una temperatura algo elevada, de unos 50 a 70°C, y, luego, de ésta, se producía el sulfuro de volfram, por descomposición térmica.

20 También es sabido que puede obtenerse directamente sulfuro de volfram altamente activo tratando (sulfurando) ácido volfrámico o volframato de amonio y similares con ácido sulfhídrico bajo pre-



sión (5 a 15 atmósferas), y a una temperatura elevada (300 a 400°C),
siendo éste un procedimiento seco en contraposición al procedimiento
25 húmedo, antes citado. Sin embargo, esta sulfuración bajo presión,
requiere algún tiempo, de suerte, que los catalizadores preparados de
esta manera, debido a la duración demasiado breve del tratamiento,
en algunos casos, no cumplen los severos requisitos exigidos a cata-
lizadores altamente activos.

30 Hemos descubierto que pueden obtenerse sulfuro de wolframio
y sulfuro de molibdeno, altamente activos, tratando el material
inicial que contiene wolframio y/o molibdeno, en un procedimiento
seco, con compuestos volátiles de azufre exentos de oxígeno, en
particular con ácido sulfhídrico, con adición de amoníaco.

35 Con preferencia, el indicado tratamiento se realiza bajo
presión. La adición de amoníaco abrevia, considerablemente, el
indicado tratamiento de producción del catalizador.

En el proceso seco, lo mismo que en la producción húmeda
conocida, la tiosal, o material que contiene tiosal, puede primero
40 aislarse o prepararse y, luego, descomponerse. La descomposición no
necesita realizarse en presencia de compuestos de azufre exentos
de oxígeno o de amoníaco, aunque frecuentemente convendrá así. La
preparación del catalizador puede, también, realizarse en ácido
sulfhídrico liquidado, en presencia de amoníaco. Este tratamiento se
45 realiza de ordinario en un depósito cerrado a temperaturas elevadas
del orden de 100°C o más.

El procedimiento tiene particular importancia para la regenera-
ción de catalizadores usados que contienen sulfuro de wolframio o
de molibdeno. Estos, por ejemplo, después de tostados previamente, se
50 tratan con ácido sulfhídrico u otros compuestos volátiles de azufre,
exentos de oxígeno, en presencia de amoníaco o sustancias que lo
suministren, por ejemplo, de sales de amonio. Pueden tratarse otros
materiales que contengan molibdeno o wolframio mezclados con el
catalizador que se va a regenerar, si se desea. Así, en la descom-
55 posición térmica de una tiosal de amonio, si se desea, en una co-



riente de hidrógeno, para producir un catalizador conforme al presente invento, puede agregarse, por ejemplo, cierta proporción de catalizador usado, que se va a regenerar, el cual, luego, en el tratamiento de descomposición se transforma por el ácido sulfhídrico liberado, en presencia de amoníaco, que, también, se pone en libertad, y ese catalizador usado, por ello, vuelve a recuperar su actividad completa.

Si se desea, los catalizadores, en conformidad con el presente invento, pueden contener vehículos o soportes, y/o los indicados catalizadores pueden convertirse en cualquier forma requerida, por ejemplo, de cubos, bolas, cilindros o anillos, por ejemplo, mediante prensado.

La expresión "tratamiento con gases hidrogenadores de materiales carbonosos destilables", siempre que se emplea en la presente memoria, se entiende que comprende las reacciones más diversas. Así, dicha expresión comprende la hidrogenación destructiva de materiales carbonosos, por ejemplo, carbón de todas las variedades, incluso el lignito, otros materiales carbonosos sólidos, como turba, esquistos y madera, aceites minerales, alquitranes, y los productos de destilación, conversión y extracción de los mismos. La indicada hidrogenación destructiva puede emplearse para producir hidrocarburos de todas clases, como combustibles para motores, y, en particular, combustibles antidetonantes para motores, naftasolventes, aceites medios, petróleo y aceites lubricantes. La indicada expresión comprende, también, la eliminación de impurezas distintas de los hidrocarburos, tales como las substancias que contienen azufre u oxígeno o los compuestos de nitrógeno, por la acción del hidrógeno o gases que contienen o suministran hidrógeno, de los materiales brutos carbonosos, por ejemplo, la refinación por tratamiento con hidrógeno de benzol crudo, de combustibles brutos para motores o de aceites lubricantes. La indicada expresión comprende, además, la transformación de compuestos orgánicos que contienen oxígeno o azufre, para producir los correspondientes hidrocarburos o hidrocarburos hidrogenados,



por ejemplo, la conversión de fenoles o de cresoles en los hidro-
90 carburos cíclicos correspondientes, o en productos de hidrogenación
de los mismos. Finalmente, dicha expresión incluye la hidrogenación
de compuestos no saturados y, más particularmente, de hidrocarburos
no saturados o de compuestos aromáticos y, más particularmente, de
hidrocarburos aromáticos, por ejemplo, para producir hidrocarburos
95 hidroaromáticos.

Las indicadas reacciones, con hidrógeno o gases que lo contie-
nen, se verifican, de ordinario, a temperaturas entre 200°C y 700°C,
con preferencia superiores a 250°C, y, como regla general, entre
unos 360° y 550°C. Las presiones empleadas son, de ordinario, supe-
100 riores a 20 at. y, como regla general, preferentemente superiores
a 50 at. Sin embargo, en algunas reacciones puede emplearse la pre-
sión atmosférica o presiones ligeramente superiores a ésta, por
ejemplo, presiones de 10 at, por ejemplo, en la reducción de
fenoles en los hidrocarburos aromáticos correspondientes. También
105 en la refinación de benzol crudo dan buenos resultados presiones
bastante bajas, por ejemplo, del orden de 40 at. Pero, en general, se
utilizan presiones de unas 100, 200, 300, 500 y en algunos casos,
hasta de 1.000 at.

La cantidad de hidrógeno mantenida en el espacio o cámara de
110 reacción y las partes unidas con ella, si las hay, varía grandemente
con la naturaleza de los materiales particulares iniciales tratados,
o según el resultado perseguido. En general, pueden emplearse 300,
600, 1.000, 2.000 m³ o más de hidrógeno, medido en condiciones
normales de temperatura y presión, por tonelada de material carbonoso
115 tratado. La cantidad más pequeña de hidrógeno, empleada por tonelada
de material carbonoso puede ser de unos 100 m³ y, en muchos casos,
pueden emplearse cantidades de hasta unos 3.000, 4.000, 8.000 m³
y más.

La temperatura, presión y cantidad de hidrógeno, mejor adap-
120 tada para cualquier modificación particular del procedimiento, son
conocidas bien por los especializados en este ramo.



Los catalizadores, en conformidad con el presente invento, son particularmente convenientes para tratamientos verificados en la fase de vapor o para tratamientos de aceites destilados.

125 Los siguientes ejemplos ilustrarán, mejor, cómo el invento puede llevarse a la práctica, aunque debe entenderse que el invento no se limita a estos ejemplos. Las partes se entienden en peso, si no se dice otra cosa.

E J E M P L O 1.

130 En un tubo de alta presión, revestido interiormente de aluminio y calentado exteriormente por electricidad, se pone, en capas delgadas, ácido volfrámico o anhídrido de este ácido. Luego se hace pasar una lenta corriente de ácido sulfhídrico y gas amoniacado a una presión de unas 12 a 15 at. y a una temperatura de unos 350
135 a 370°C. Hacia el final de la reacción, esto es, después de unas 20 a 36 horas, según el espesor de la capa del material tratado, la temperatura se eleva a unos 400 a 420°C. Después se efectúa el enfriamiento en el mismo gas o en una corriente de hidrógeno o de anhídrido carbónico. El catalizador obtenido se compone de
140 sulfuro de wolframio prácticamente puro, que constituye un catalizador de hidrogenación de gran actividad. Sin la adición de gas amoniacado, con la misma duración de la reacción y la misma disposición, se obtiene un catalizador mucho menos activo, y el tiempo de la reacción se ha de doblar o triplicar, si se quiere obtener
145 un producto equivalente. Por lo demás, en lugar de ácido volfrámico o ácido molíbdico o sus anhídridos, pueden, también, emplearse sales convenientes de estos metales, por ejemplo, molibdatos o wolframatos de amonio.

E J E M P L O 2.

150 400 g de ácido volfrámico, 110 cm³ de amoniacado líquido y 280 cm³ de ácido sulfhídrico líquido se calientan, en depósito cerrado, durante 8 horas, a 100°C. Una parte del ácido sulfhídrico, lo mismo que vapor de agua, se desprenden a esta temperatura. Así se forma



tiovolframato de amonio, en forma de finos cristales, cuyo análisis,
155 después de secar, corresponde a la fórmula $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$.

La tiosal se descompone a una temperatura de unos 425°C , obteniéndose un catalizador muy activo.

E J E M P L O 3.

370 g de anhídrido del ácido volfrámico, 110 cm^3 de amoniaco
160 líquido y 280 cm^3 de ácido sulfhídrico líquido se calientan, en depósito cerrado, durante 60 horas, a 100°C . Los gases residuales, ácido sulfhídrico, amoniaco y vapor de agua se desprenden a esta temperatura. Se forma un producto de la siguiente composición:

50,7 % de W
165 33,0 % de S
8,7 % de NH_4

De éste se calcula un contenido de, próximamente, 84 % de tiovolframato de amonio. Esta tiosal se descompone, a unos 425°C , en corriente de hidrógeno.

170 E J E M P L O 4.

Un catalizador que contiene sulfuro de volframio, cuya actividad es sólo de un 50 % de la actividad primitiva (calculada por la producción de bencina a partir de gas oil en la unidad de tiempo y volumen) se mezcla con una cantidad igual de tiovolframato de
175 amonio, recién producido, y se calienta a unos $350-420^\circ\text{C}$.

Se obtiene un catalizador cuya actividad es, de nuevo, el 100 % de la actividad primitiva.

E J E M P L O 5.

230 g de ácido molíbdico, 130 cm^3 de amoniaco líquido y 310
180 cm^3 de ácido sulfhídrico líquido se calientan, durante 45 horas, en un autoclave, a 50°C . El producto secado contiene:



13.3 % de NH_4

45.9 % de S

36.5 % de Mo

185 De éste se calcula un contenido de 95 % de tiomolibdato de amonio.

Calentándolo a unos 400°C el producto pierde su contenido de amoniaco y una parte del azufre, y se convierte en un sulfuro de molibdeno, que es excelente para aplicaciones catalíticas.

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

190 Se reivindica como nuevo y de propia invención:

1.- Un procedimiento para la producción de catalizadores que comprenden sulfuros de molibdeno o de volframio, particularmente adecuados para tratamiento, con gases hidrogenadores, de materiales carbonosos destilables y, más especialmente, hidrogenaciones destructivas, caracterizado por que el material inicial que contiene volframio y/o molibdeno se trata, por procedimiento seco, con compuestos volátiles de azufre, exentos de oxígeno, en particular ácido sulfhídrico, con una adición de amoniaco, y, preferentemente, bajo presión.

200 2.- Un procedimiento, según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado por que en fase intermedia se aísla o prepara la tiosal o un material que contenga la tiosal y se la descompone.

3.- Un procedimiento, según lo reivindicado en los puntos 1 o 2, caracterizado por regenerarse catalizadores usados que contienen sulfuro de volframio o de molibdeno.

4.- Un procedimiento, según lo reivindicado en el punto 3, caracterizado por tratarse otros materiales que contienen molibdeno o volfram, mezclados con el catalizador que se ha de regenerar.

5.- Un procedimiento, según lo reivindicado en los puntos 3 o 4, caracterizado por que los catalizadores, que se han de regenerar, se incorporan en la descomposición térmica de una tiosal de amonio.

210 6.- Un procedimiento, según lo reivindicado en los puntos 2 y 5, caracterizado por que la tiosal se descompone, calentándola en co-



riente de hidrógeno.

215 7.- Un procedimiento, según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 3, caracterizado por que la preparación del catalizador se realiza, en sulfhídrico líquido, en presencia de amoníaco.

8.- Un procedimiento, según lo reivindicado en el punto 7, caracterizado por que se trabaja en un depósito cerrado a elevadas
220 temperaturas, del orden de 100°C o más.

9.- Un procedimiento, según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 3, caracterizado por que se trabaja bajo una presión de 5 a 15 at., y a una temperatura de 300 a 400°C.

10.- En los procedimientos anteriores, la aplicación de un
225 catalizador, producido por los procedimientos reivindicados en cualquiera de los puntos 1 a 9, al tratamiento con gases hidrogenadores de materiales carbonosos, para producir hidrocarburos valiosos.

11.- En los procedimientos anteriores, la aplicación de un
230 catalizador, producido por los procedimientos reivindicados en cualquiera de los puntos 1 a 9, al tratamiento con gases hidrogenadores de materiales carbonosos en la fase de vapor.

12.- En los procedimientos anteriores, la aplicación de un catalizador, producido por los procedimientos reivindicados en
235 cualquiera de los puntos 1 a 9, al tratamiento con gases hidrogenadores de aceites destilados.

13.- Un procedimiento para la producción de catalizadores, esencialmente como se ha descrito en los anteriores ejemplos.

Esta patente recae sobre "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN DE CATALIZADORES", como queda descrito en la presente memoria y caracterizado en la anterior Nota.

Madrid, 10 de Julio de 1935.