

140460



Memoria descriptiva que se acompaña a la Solicitud de Certificado de Adición por Mejoras en el objeto de la Patente principal No. 136.745, expedida el 19 de Marzo de 1935, por "UN PROCEDIMIENTO PARA TRATAR MATERIALES CARBONOSOS DESTILABLES CON GASES HIDROGENADORES", a favor de Imperial Chemical Industries Limited, residente en London S.W.1. (Inglaterra), presentada en el Ministerio de Industria y Comercio.

El presente invento se refiere a mejoras en el tratamiento, con gases hidrogenadores, de materiales carbonosos destilables, por ejemplo de carbones de diversas clases, comprendido el cartón bituminoso y el lignito, alquitranes, aceites minerales, turba, aceites de esquisto, madera y similares, los productos de destilación, extracción o conversión de estos materiales, para producir hidrocarburos valiosos, en particular por hidrogenación destructiva en presencia de halogenhídricos.

En el tratamiento de materiales carbonosos destilables con gases hidrogenadores (designado a continuación, para mayor brevedad, como proceso de hidrogenación) y más particularmente en la hidrogenación destructiva, especialmente de materiales iniciales que contienen elementos de reacción básica o que son capaces de adquirir una reacción básica durante el proceso -por ejemplo, en la hidrogenación destructiva de carbón bituminoso o de lignito de la clase indicada- pueden emplearse, para facilitar la descomposición de, por ejemplo, el asfalto, halógenos o halogenhídricos, por ejemplo cloro o ácido clorhídrico o sustancias que suministren este



último, tales como compuestos orgánicos halogenados, por ejemplo, 20  
tetracloruro de carbono y cloruro de bencilo, y compuestos inor-  
gánicos halogenados descomponibles, por ejemplo, cloruro de amonio.  
Si se quiere, pueden emplearse juntos varios de estos compuestos.  
Frecuentemente, puede emplearse un exceso de compuestos halógenados,  
superior al que se requiere para neutralizar los elementos básicos.  
25 También pueden utilizarse muchos materiales iniciales, por ejemplo,  
ciertos carbones bituminosos, como el carbón de Bentley y ciertas  
sustancias que contienen aceites y alquitranes, que por hidrogena-  
ción destructiva dan lugar a la formación de, por ejemplo, ácido  
clorhídrico o cloruro de amonio, o, posiblemente, los productos  
30 de disociación de éstos o de compuestos orgánicos halogenados, por  
ejemplo, los halogenuros de aminas orgánicas, como el hidroccloruro  
de anilina. Además, algunas veces se emplean halógenos o sus com-  
puestos como catalizadores para el proceso de hidrogenación, por  
ejemplo, la hidrogenación destructiva de aceites minerales, alqui-  
35 tranes, carbones y similares, o fracciones de las indicadas sustan-  
cias. En todos estos casos se encuentran presentes en el depósito  
de reacción ácidos halogenhídricos.

La experiencia ha demostrado que puede presentarse una corro-  
sion importante de los aparatos cuando se enfrían los productos de  
40 reaccion desde la temperatura de ésta, que de ordinario es de 400  
a 500°C, hasta la temperatura a que los hidrocarburos evaporados  
se condensan, y, en la patente nº 136.745, se ha descrito y  
reivindicado un método para evitar esta corrosión, el cual consiste  
en tratar los productos gaseosos y calientes de la reaccion con un  
45 compuesto de un metal alcalino o térreoalcalino, el cual forme un  
halogenuro estable a la temperatura utilizada. El halogenuro esta-  
ble, que se produce, no puede emplearse como tal para suministrar  
cualquier halogenhídrico más, requerido en el procedimiento de hi-  
drogenación. El presente invento es más especialmente una mejora o  
50 modificación del indicado procedimiento.

El principal objeto del presente invento es proporcionar un



55 método por el que el halógeno, en el halogenuro estable formado durante el tratamiento de los productos gaseosos y calientes de la reacción, se capacita para emplearse, luego, en el procedimiento de hidrogenación.

Otro objeto es el hacer posible suprimir la fase de separación de cualquier aceite que se haya usado para aplicar el compuesto de metal alcalino o térreoalcalino en forma de una suspensión.

60 Según el presente invento, el halogenuro estable, formado por tratamiento de los productos gaseosos y calientes del indicado tratamiento con gases hidrogenadores con un compuesto de un metal alcalino o térreoalcalino, se somete a la descomposición con ácidos inorgánicos solubles en agua y capaces de expulsar de sus sales los ácidos halogenhídricos o con las sales de amonio de dichos ácidos inorgánicos, con lo cual el halogenuro se convierte en halogenuro de amonio o ácido halogenhídrico, el cual se vuelve a un proceso de hidrogenación, separadamente o junto con el material carbonoso inicial introducido.

70 Como regla general, dichos ácidos inorgánicos o sus sales de amonio se emplean en forma de disoluciones acuosas, y, ordinariamente, las sales de amonio se emplean con preferencia a los ácidos inorgánicos libres, con objeto de evitar toda corrosión de los aparatos por los halogenhídricos y, más particularmente, por el clorhídrico. En la práctica se emplea, preferentemente, sulfato de amonio o ácido sulfúrico, de ordinario en disoluciones acuosas. El ácido fosfórico o el fosfato de amonio puede también emplearse, pero el empleo de éstos puede dar lugar a aumentar la disociación de los materiales carbonosos. Se recupera bien el halógeno, empleando una cantidad de sal de amonio o ácido inorgánico, por ejemplo, sulfato de amonio o ácido sulfúrico, equivalente a la cantidad de halogenuro que se ha de convertir, pero, para una recuperación más completa, conviene, de ordinario, emplear un exceso de sulfato de amonio o ácido sulfúrico, o similar, superior a la cantidad teórica, por ejemplo en un 50%.



- 85 La proporción de la cantidad adicional de halógeno incorporado al proceso de hidrogenación, se reduce, así, a una magnitud correspondiente a la cantidad de componentes en el material carbonoso inicial, que, en las condiciones de reacción, forman halogenuros estables sólidos, los cuales se eliminan con la ceniza y el material carbonoso no transformado, por ejemplo, carbón tomado del sistema. Si el material carbonoso inicial, por ejemplo carbón de Bentley, contiene sustancias que durante la hidrogenación dan origen a halogenhídricos, la proporción de halógeno adicional agregado se reduce todavía más.
- 90
- 95 El halogenuro estable no necesita separarse de ningún aceite que se haya empleado para suspender los compuestos de metales alcalinos o metales térreocalcalinos, o de cualquier exceso de dichos compuestos, antes del tratamiento con la disolución acuosa de sulfato de amonio o ácido sulfúrico. Tampoco es necesario separar el
- 100 sulfato de metal alcalino o térreocalcalino, formado por tratamiento con disolución de sulfato de amonio o ácido sulfúrico, del halogenuro de amonio o del halogenhídrico libre, antes de que pase al depósito de hidrogenación. Tampoco es necesario separar el agua, aunque con objeto de evitar la corrosión de los aparatos es mejor
- 105 hacerlo, ya que las proporciones de agua, que pueden tolerarse sin dar lugar a la corrosión, no son siempre fáciles de determinar, con perfecta exactitud para cada caso individual. El sulfato formado no afecta inconvenientemente a la reacción hidrogenante, y, finalmente, abandona al sistema, junto con la ceniza y otros residuos sólidos de la hidrogenación destructiva en los procesos en
- 110 que se obtienen. En algunos casos, por ejemplo cuando las cenizas y residuos no se expulsan del sistema de hidrogenación, puede, sin embargo, ser conveniente, aislar, por ejemplo mediante destilación, el halogenuro de amonio o el halogenhídrico.
- 115 Cuando el compuesto de metal alcalino o térreocalcalino se emplea en cantidad superior a la requerida para reaccionar con el halogenhídrico en los productos gaseosos, y calientes, de la reac-



ción, la disolución acuosa de sulfato de amonio convendrá, preferen-  
120 teniente, que contenga, también, ácido sulfúrico libre, en cantidad  
suficiente para convertir el exceso del indicado compuesto en  
sulfato. El ácido sulfúrico en esta u otras fases del procedimiento,  
según el presente invento, puede, convenientemente, emplearse en  
forma de lodo ácido, obtenido de las operaciones de refinación, y  
el sulfato de amonio puede también obtenerse por neutralización,  
125 con amoníaco, del lodo ácido. El lodo ácido se dispone para ello  
convenientemente, con la ventaja adicional de que el aceite que  
contiene no se pierde, sino que sirve para aumentar el introducido  
en el depósito de hidrogenación.

130 Cuando el compuesto de metal alcalino o térreocalcalino, por  
ejemplo la cal, forma una sal, por ejemplo un sulfato, que es  
capaz de coagularse, la mezcla, con la disolución acuosa de ácido  
inorgánico o sal de amonio, por ejemplo, sulfato de amonio ó ácido  
sulfúrico, se lleva a cabo preferentemente en un molino tubular o  
de bolas. El eliminar el agua de la mezcla puede realizarse, pre-  
135 ferentemente, en esta fase, manteniendo una elevada temperatura en  
el molino.

El presente invento resulta particularmente ventajoso en el  
tratamiento, con gases hidrogenadores, de materiales carbonosos  
destilables, en el que se agregan bromo o yodo, o compuestos de  
140 éstos, a los materiales de reacción, ya que, por consideraciones  
de gastos, es esencial que la cantidad empleada de estos compuestos  
se reduzca cuanto sea posible. Cuando el yodo o bromo o sus com-  
puestos se emplean en la hidrogenación destructiva de materiales  
carbonosos, tales como carbón bituminoso, que contienen elementos  
145 básicos, o que son capaces de adquirir reacción básica durante la  
hidrogenación, de suerte que alguno de los halógenos abandonen el  
sistema junto con la ceniza u otros residuos sólidos de la hidro-  
genación, los cuales se descargar, es preferible tener presente,  
también, por lo menos el clorhídrico suficiente para neutralizar  
150 los elementos básicos. Por tanto, se echa cloruro en los residuos



155

sólidos, y el bromo y yodo, más costosos, se recuperan, en un grado satisfactorio, por tratamiento, en la forma descrita, de los productos gaseosos de la reacción. Si se quiere, los indicados componentes básicos pueden también neutralizarse, antes de la reacción, por tratamiento con un ácido conveniente.

160

El tratamiento con gases hidrogenadores, en conformidad con el presente invento, se realiza, de ordinario, en presencia de los catalizadores usuales compuestos de metal. Dicho tratamiento se verifica en muchos casos bajo presiones de por lo menos 50 atmósferas y, frecuentemente, de por lo menos 100 atmósferas, por ejemplo 200, 300 y más atmósferas.

165

#### EJEMPLO

170

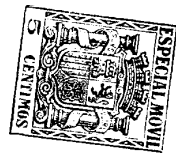
Una pasta de 50% de carbón bituminoso y 50% de aceite pesado al que se le ha agregado cloruro de amonio equivalente al 0,4% de cloruro, calculado sobre el carbón, se somete a la hidrogenación destructiva en proceso continuo. El cloro, en los vapores y gases que abandonan el depósito colector caliente, se absorbe en otro segundo depósito colector caliente por tratamiento con una suspensión de cal en aceite pesado, según se ha descrito en la patente nº 136.745. El cloruro de amonio se expulsa luego de la pasta, y la cantidad equivalente de cloro se obtiene volviendo a hacer circular el aceite y el cloruro de calcio obtenido del segundo depósito colector caliente, junto con sulfato de amonio.

175

180

El cloruro de calcio se encontraba en la forma de una suspensión al 20% en aceite pesado, junto con, próximamente, 5% de cal libre. Esta suspensión se agregó al aceite, empleado para inyectar el carbón, en una cantidad equivalente a 0,4% de cloro, calculado sobre el carbón. Antes de agregar el carbón, la mezcla se llevó a un molino de bolas, donde se mezcló con la cantidad teórica de una disolución de sulfato de amonio próximamente saturada, obte-





de amonio de dichos ácidos inorgánicos, con lo cual el halogenuro se convierte en halogenuro de amonio o halogenhídrico, y por que el indicado halogenuro de amonio o halogenhídrico se vuelve al proceso citado, bien separadamente bien en unión con la alimenta-  
220 ción de material carbonoso inicial.

2.- Un procedimiento para conseguir mejoras según lo reivindi-  
cado en el punto 1, caracterizado por que se trabaja con disolu-  
ciones acuosas de ácidos inorgánicos solubles en agua y capaces  
de expulsar los halogenhídricos de sus sales, o sales de amonio  
225 de los indicados ácidos inorgánicos.

3.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 ó  
2, caracterizado por que se trabaja con sulfato de amonio o ácido  
sulfúrico.

4.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 3,  
230 caracterizado por que se trabaja con una disolución acuosa de sul-  
fato de amonio.

5.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los  
puntos 1 a 4, caracterizado por que se trabaja con una cantidad  
de sulfato de amonio o ácido sulfúrico en exceso de la cantidad  
235 equivalente a la de halogenuro de metal alcalino o térreocalcalino  
que se ha de transformar.

6.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los  
puntos 1 a 5, caracterizado por que se trabaja con una cantidad de  
sulfato de amonio o ácido sulfúrico en un 50% superior a la canti-  
240 dad equivalente a la del halogenuro de metal alcalino o térreocalca-  
lino que se ha de transformar.

7.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los  
puntos 1 a 6, caracterizado por que el halógeno adicional se intro-  
duce en el proceso de hidrogenación en una cantidad correspondiente  
245 a la cantidad de los elementos en el material carbonoso inicial,  
que en las condiciones de hidrogenación forman halogenuros sólidos  
estables, que se sacan del sistema, teniendo en cuenta la cantidad  
de halogenhídrico que, en algunos casos, puede desarrollarse del  
mismo material inicial.



250 8.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 7, caracterizado por que el halogenuro estable se trata con sulfato de amonio ó ácido sulfúrico, sin separarlo de ningún aceite que se haya empleado para suspender los compuestos de metal alcalino o metales térreocalcalinos empleados.

255 9.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 8, caracterizado por que el halogenuro estable se trata con sulfato de amonio o ácido sulfúrico, sin separar el exceso de compuestos de metales alcalinos o térreocalcalinos.

260 10.- Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 9, caracterizado por que se trabaja con una disolución acuosa de sulfato de amonio que contiene ácido sulfúrico libre en una cantidad suficiente para convertir en sulfatos el exceso de compuestos de metales alcalinos o térreocalcalinos.

265 11.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 3 y 5 a 10, caracterizado por que se emplea el ácido sulfúrico en forma de lodo ácido, obtenido de las operaciones de refinación.

12.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 11, caracterizado por que emplea sulfato de amonio, obtenido por neutralización de lodo ácido con amoniaco.

270 13.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 12, caracterizado por que el sulfato de amonio se mezcla con el material que se ha de someter a la doble descomposición con él, en un molino tubular o de bolas.

275 14.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 13, aplicado a la hidrogenación destructiva de materiales carbonosos destilables a una presión de por lo menos 50 atmósferas.

280 15.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 14 aplicado al tratamiento con gases hidrogenadores, de materiales carbonosos destilables, en el que se emplean yodo, bromo o sus compuestos.

16.- Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 15, caracterizado por que, cuando los materiales iniciales contienen



285 elementos básicos o son capaces de adquirir una reacción básica durante la hidrogenación, se procura que esté presente por lo menos el clorhídrico suficiente para neutralizar los indicados elementos básicos, o, estos elementos se neutralizan por tratamiento con ácido adecuado, antes de la reacción.

290 17.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 16 aplicado a la hidrogenación destructiva de carbón bituminoso, para producir hidrocarburos ligeros.

18.- Un procedimiento para tratar materiales carbonosos destilables con gases hidrogenadores, sustancialmente como se ha descrito en el anterior ejemplo.

295 Este Certificado de Adición recae sobre Mejoras en el objeto de la Patente principal No. 136.745, expedida el 19 de Marzo de 1935 por "UN PROCEDIMIENTO PARA TRATAR MATERIALES CARBONOSOS DESTILABLES CON GASES HIDROGENADORES", como queda descrito en la presente Memoria y caracterizado en la anterior Nota.

Madrid, 4 de Diciembre de 1935.