

142.923



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 H y d r o g e n a t i o n P a t e n t s C o m p a n y L i m i t e d, residente en Vaduz (Liechtenstein), por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA HIDROGENACION DESTRUCTIVA DE MATERIALES CARBONOSOS SOLIDOS", presentada en el Ministerio de Industria y Comercio.

El presente invento se refiere a mejoras en la hidrogenación catalítica destructiva de materiales carbonosos sólidos y destilables, y más particularmente a un método perfeccionado de suministrar catalizadores, que comprenden compuestos de molibdeno y/o volframio, a dichos materiales.

5

En la hidrogenación catalítica destructiva de materiales carbonosos, sólidos, en particular de las diversas variedades del carbón, con gases hidrogenadores, particularmente con hidrógeno o gases que contienen o suministran suficiente hidrógeno libre, es conveniente dispersar el catalizador empleado tan finamente como sea posible dentro de los materiales sólidos iniciales. Ya se ha propuesto con este objeto impregnar por ejemplo carbón, antes de someterlo a la hidrogenación destructiva, con una disolución de un catalizador hidrogenador o de una substancia que, en el transcurso de la hidrogenación destructiva, se convierta en dicho catalizador. Hasta el presente sólo se ha dado a conocer el método de disolver, para la impregnación del catalizador, en disolventes acuosos, substancias que, por sí mismas, son bastante solubles en agua, o, en disolventes orgánicos, substancias

10

15



20 bastante solubles en los indicados disolventes orgánicos. Así,
por ejemplo, es conocido el método de impregnar carbón, que se
ha de hidrogenar destructivamente, con una disolución acuosa de
molibdato de amonio. Pero frecuentemente se presentan con los
catalizadores substancias que contienen elementos de importan-
25 cia en una forma insoluble en agua y en disolventes orgánicos,
y el producir de ellas compuestos solubles en agua o disolventes
orgánicos resulta muchas veces un asunto complicado y costoso.
Por ejemplo la producción de molibdato de amonio, a partir de
minerales de molibdeno o de residuos de la hidrogenación destruc-
30 tiva de materiales carbonosos, es un procedimiento complicado,
largo y pesado.

Ahora bien, hemos descubierto que pueden emplearse subs-
tancias que contienen compuestos de molibdeno y/o volframio,
en una forma insoluble en agua, con mayor ventaja como cataliza-
35 dores en la hidrogenación destructiva de materiales carbonosos
sólidos y destilables con gases hidrogenadores bajo presión,
impregnando dichos materiales iniciales carbonosos antes de la
hidrogenación destructiva, con una disolución de compuestos de
molibdeno y/o volframio, obtenida por tratamiento de dichas
40 substancias, que contienen molibdeno y/o volframio, con ácido sul-
fúrico. Preferentemente se encontrará ácido libre en la disolu-
ción obtenida. Los minerales brutos sulfúricos de molibdeno o
volframio o sulfuros de molibdeno o volframio, recuperados de los
residuos sólidos de una hidrogenación destructiva anterior, son
45 muy convenientes para preparar las disoluciones ácidas. Trabajan-
do en conformidad con el presente invento se obtienen resultados
de bondad similar a cuando se emplean catalizadores en los ma-
teriales iniciales en forma de disoluciones acuosas de molibdato
y/o volframato de amonio y cuando simultáneamente los materiales
50 iniciales se impregnan de ácido mineral, por ejemplo de ácido
sulfúrico, pero se evita la pesada preparación de las disolucio-
nes acuosas de molibdato o volframato de amonio.



La cantidad de ácido sulfúrico empleado se adapta preferen-
temente desde un principio al contenido de sustancias básicas
55 presentes en los materiales iniciales que se han de hidrogenar.
Por ejemplo, la cantidad de ácido se escoge de manera que los
componentes básicos de los materiales iniciales sólidos se neu-
tralicen completa o parcialmente, o de manera que dichos materia-
les, por ejemplo el carbón, contengan un exceso de ácido. Son
60 muy ventajosas cantidades entre los límites de 50 y 120% de la
cantidad requerida para neutralizar exactamente los compuestos
de reacción básica contenidos en los materiales iniciales. En
algunos casos pueden emplearse también mayores cantidades con
ventaja según el presente invento.

65 Pueden incorporarse agentes humectadores tales como ácido
isopropil-naftaleno-sulfónico, preferentemente con la disolución
de ácido sulfúrico, para facilitar la impregnación de los mate-
riales iniciales, si se desea.

El procedimiento según el presente invento ofrece particula-
70 res ventajas en la hidrogenación destructiva de lignito, turba
y materiales similares, que se impregnan fácilmente con agua;
muchas veces se obtienen también buenos resultados en la hidro-
genación destructiva de hulla.

La hidrogenación destructiva, en conformidad con el presen-
75 te invento, se lleva a cabo ordinariamente a temperaturas entre
380° y 500°C y, como regla general, entre unos 400 y 480°C, por
ejemplo de 460° a 470°C, y comprende, en particular, la produc-
ción de hidrocarburos líquidos y, eventualmente, de sus deriva-
dos, como, por ejemplo, fenoles. Este tratamiento puede emplearse
80 para la producción de hidrocarburos de todas clases, tales como
bencinas, aceites Diesel, aceites medios, queroseno y aceites
lubrificantes. Las presiones empleadas son de ordinario superio-
res a 20 at. y, como regla general, preferentemente superiores
a 50 at. pero generalmente se emplean presiones de unas 100, 200,
85 300, 500 y en algunos casos hasta de 1000 at. o superiores.



La cantidad de hidrógeno mantenida en el espacio de reacción y partes unidas con él, si las hay, varía grandemente con la naturaleza particular de los materiales iniciales tratados y según el resultado perseguido. Generalmente se utilizan 400, 600, 1000, 2000, 3000, 4000 m³ y más de hidrógeno, medidos en condiciones normales de temperatura y de presión, por tonelada de materiales carbonosos tratados.

La hidrogenación destructiva según el presente invento puede llevarse a cabo como un proceso discontinuo.

Sin embargo ofrece particulares ventajas trabajar introduciendo continuamente material carbonoso nuevo en el depósito de reacción y extrayendo del mismo continuamente los productos. Si se quiere, pueden emplearse varios depósitos de reacción, en los que se mantengan diferentes condiciones de temperatura y/o presión, si es necesario, y en los que se emplean también diferentes catalizadores. Los productos de la reacción suficientemente transformados pueden eliminarse detrás de cualquiera de los depósitos de reacción. Los materiales que no hayan reaccionado suficientemente pueden volverse al ciclo o tratarse en otro depósito de reacción.

La reacción se efectúa ventajosamente con gases hidrogenadores en corriente.

Los gases utilizados en la reacción pueden estar constituidos por hidrógeno sólo o por mezclas que contengan hidrógeno, por ejemplo una mezcla de hidrógeno con nitrógeno, o gas de agua, o hidrógeno mezclado con anhídrido carbónico, hidrógeno sulfurado, vapor de agua o metano, u otros hidrocarburos.

Los siguientes ejemplos ilustrarán mejor la forma de llevar a la práctica el presente invento, pero debe entenderse que éste no se limita a dichos ejemplos. Los tantos por ciento se entienden en peso, si no se dice otra cosa.

EJEMPLO 1.

Se someten a extracción con una disolución acuosa de car-



bonato amónico los residuos de la hidrogenación destructiva de
120 lignito con un catalizador de molibdeno; la disolución resultan-
te se trata con sulfuro amónico y luego se precipita por medio
de ácido. El sulfuro de molibdeno resultante se calienta, mien-
tras está húmedo, durante 3 horas con ácido sulfúrico de unos
78% de concentración. La disolución resultante se diluye con
125 otras cantidades de ácido sulfúrico de 78% de concentración
hasta que su contenido en molibdeno es sólo de 0,083%. Luego
se diluye la disolución con tal cantidad de agua que cuando se
mezcla con lignito no se forme una masa pegajosa. El lignito
bruto triturado en finos granos se mezcla luego íntimamente en
130 una hélice mezcladora con la disolución diluída de ácido sul-
fúrico. A continuación, el carbón impregnado se seca, se con-
vierte en una pasta moliéndolo con su peso de un aceite pesado,
y, en la forma usual, se somete a la hidrogenación destructiva.
Así se convierte en productos principalmente líquidos hasta el
135 95% del material carbonoso del lignito.

Resultados análogos se obtienen tratando residuos que con-
tienen volframio.

EJEMPLO 2.

Molibdenita, con un contenido de molibdeno de 51,6%, se
140 calienta a 250°C, durante 4 horas con, próximamente, 20 veces
su peso de una mezcla de ácido sulfúrico concentrado y 4% de
ácido nítrico de 65% de concentración. El líquido resultante con-
tiene 92% del molibdeno inicial en forma de una disolución de
2,6% de concentración. Esta disolución de ácido sulfúrico se di-
145 luye con ácido sulfúrico de 78% de concentración hasta que su
contenido en molibdeno llegue a sólo 0,09%. Después de diluir
convenientemente con agua, la disolución resultante se mezcla,
como se ha indicado en el ejemplo 1, con lignito bruto, finamente
granulado, en una hélice mezcladora. El lignito impregnado se
150 sigue tratando como se ha descrito en el ejemplo 1 y se somete
a la hidrogenación destructiva.



185 caracterizado por que la cantidad de ácido libre se encuentra entre 50 y 120% de la cantidad requerida para neutralizar exactamente los compuestos de reacción básica contenidos en los materiales sólidos iniciales.

190 8.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 7, caracterizado por que se incorpora un agente humectador a la disolución en ácido sulfúrico de los compuestos de molibdeno y/o volframio, antes de la impregnación.

195 9.- Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 8, caracterizado por que como agente humectador se emplea ácido isopropil-naftaleno-sulfónico.

200 10.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 9, caracterizado por que se impregna lignito, turba o carbón bituminoso con una disolución sulfúrica de compuestos de molibdeno y/o volframio, y luego se hidrogena destructivamente.

11.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 10, caracterizado por que la hidrogenación destructiva se efectúa a temperaturas entre 380° y 500°C.

205 12.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 11, caracterizado por que la hidrogenación destructiva se efectúa a una presión entre 100 y 1000 at.

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

Madrid, 27 de Julio de 1936.