



142950

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 HIDROGENACIÓN DESTRUCTIVA DE MATERIALES CARBONOSOS SÓLIDOS", presentada en el Ministerio de Industria y Comercio.

El presente invento se refiere a mejoras en la hidrogenación destructiva de materiales carbonosos sólidos. En la hidrogenación destructiva de algunas clases de carbón bruto y materiales carbonosos sólidos análogos, por ejemplo carbón bituminoso o lignito, conviene algunas veces someter dichos materiales iniciales a un tratamiento preliminar, con objeto de darles una forma más adecuada para la hidrogenación destructiva.

Así por ejemplo, el carbón bruto puede secarse y molerse, y en algunos casos privarse de las cenizas con objeto de facilitar la elaboración de los residuos, mezclándose luego el carbón así tratado con catalizadores, y convirtiéndose en una pasta con aceite.

También se ha propuesto en la preparación de hidrocarburos a partir de material sólido carbonoso que contiene un porcentaje importante de ceniza, el someter dicho material a un tratamiento preliminar, moliéndolo para reducir la mezcla a un estado de fina subdivisión, sometiendo la masa molida así obtenida a la acción de un aceite de hidrocarburo y a un líquido acuoso para lograr la separación de la mayor parte de la ceniza con el líquido acuoso, dejando como residuo un material carbonoso privado esencialmente de ceniza y humedecido con un aceite de hidrocarburo, antes de que este último material se someta a la reacción propiamente tal debida



a la acción del hidrógeno a una temperatura elevada y a una presión elevada suficientes para producir la reacción entre el hidrógeno y la mezcla carbonosa, si se quiere en presencia de un catalizador hidrogenador. Se ha propuesto utilizar en este proceso como material inicial sólido carbonoso residuos de la naturaleza del coque y en particular el residuo obtenido después de la destilación de los productos de un tratamiento hidrogenador precedente y el trabajar dichos residuos con el aceite utilizado para otras operaciones.

También se ha propuesto convertir los combustibles húmedos, como las diversas clases de carbones, alquitranes, aceites minerales, madera, turba y similares, en una forma más conveniente para la hidrogenación destructiva calentando los combustibles sólidos con combustibles líquidos o sólo combustibles líquidos a temperaturas superiores a 200°C y a una presión superior a la presión del vapor de agua a la temperatura en cuestión, de suerte que el agua se elimina en la práctica completamente en estado líquido.

Los componentes oleaginosos de los residuos cenagosos de la hidrogenación destructiva del carbón se han empleado ya como aceite pastificante después de eliminar los componentes sólidos, por ejemplo mediante dilución con aceite ligero seguida de filtración o centrifugación y si se quiere eliminando el diluyente del aceite. También se han separado los aceites de los residuos de la hidrogenación destructiva de materiales carbonosos destilando o carbonizando dichos residuos a baja temperatura.

El trabajo de los residuos oleaginosos de la hidrogenación de materiales sólidos carbonosos constituye algunas veces una operación muy penosa.

Ahora bien, hemos descubierto un método perfeccionado para la hidrogenación destructiva de materiales carbonosos sólidos, gracias al cual puede evitarse al menos en parte el trabajo o elaboración de los residuos oleaginosos de la hidrogenación destructiva de materiales carbonosos sólidos y el cual constituye un método muy ventajoso para el tratamiento preliminar del material ini-



55 cial sólido carbonoso, al que acompaña una hidrogenación destruc-
tiva propiamente dicha más fácil y en el que dichos residuos
oleaginosos de la hidrogenación destructiva de materiales carbonosos
sólidos se emplean como medios pastificantes para el material
carbonoso inicial sólido nuevo.

60 El nuevo procedimiento perfeccionado consiste en mezclar
íntimamente los materiales carbonosos sólidos iniciales y en tratar-
los o elaborarlos de otra forma en presencia de agua en estado de
fina división con un residuo oleaginoso de la hidrogenación des-
tructiva de materiales carbonosos sólidos; en eliminar el agua y
65 los elementos de la ceniza que se separan durante el tratamiento
mezclador y en someter la mezcla residual a la hidrogenación des-
tructiva en presencia de un gas agregado que comprende hidrógeno
libre a presiones y temperaturas elevadas, preferentemente en pre-
sencia de catalizadores.

70 Ejemplos de materiales carbonosos sólidos iniciales con-
venientes para el tratamiento por el procedimiento según el invento
son diversas variedades de carbón tales como carbón bituminoso,
lignito o turba.

El tratamiento preliminar a la hidrogenación destructiva se
75 lleva a cabo preferentemente moliendo el material carbonoso sólido
inicial, por ejemplo carbón, como tal o con una adición de agua y
mezclando luego íntimamente el material como una suspensión acuosa
o pasta y amasándolo enérgicamente con un residuo oleaginoso de la
hidrogenación destructiva de materiales carbonosos sólidos y elimi-
80 nando el agua y la ceniza que se separa.

En el procedimiento según el presente invento, la trituración
se lleva a cabo ordinariamente por molienda, preferentemente con
adición de agua. Sin embargo también es posible llevar a cabo la
molienda en ausencia de agua y agregar ésta al material carbonoso
85 molido. También el residuo oleaginoso puede mezclarse con el mate-
rial carbonoso al comienzo o antes que la molienda se haya termina-
do.



El procedimiento del invento puede llevarse a la práctica por ejemplo en la siguiente forma:

90 El material sólido carbonoso, por ejemplo lignito bruto tritu-
rado o carbón bituminoso, se mezcla con tal cantidad de agua que
la mezcla sea apta para bombarse. Según la naturaleza del carbón
se empleará una cantidad de agua desde el 50 al 200% del peso del
mismo carbón. La mezcla acuosa se muele luego en un molino rotato-
95 rio u oscilante. La pasta acuosa de carbón se amasa después con un
residuo de la hidrogenación destructiva de carbón, el cual se com-
pone de elementos oleaginosos y sólidos, en un aparato amasador
conveniente, por ejemplo una máquina amasadora "Werner Pfleiderer"
o una hélice mezcladora y amasadora. La cantidad de residuo emplea-
100 do es de ordinario aproximadamente igual al peso del carbón. Sin
embargo, si se quiere, puede emplearse una mayor o menor proporción
de residuo. Parte de éste se puede reemplazar, si se quiere, por
aceite pesado. El residuo se incorpora, con preferencia poco a poco,
durante el amasado. En el decurso de esta operación el agua conteni-
105 da en la pasta de carbón se separa juntamente con la mayor parte de
los elementos de la ceniza y se elimina la suspensión de ceniza
acuosa. El tratamiento amasador puede acelerarse especialmente
agregando sustancias que aumenten la afinidad física entre el car-
bón y el aceite y la disminuyan entre el carbón y el agua, por ejem-
110 plo tetrahidronaftaleno, benceno, anilina, alcoholes de elevado
peso molecular y sustancias orgánicas análogas. La duración del
amasado varía según la naturaleza del carbón pero ordinariamente
no es superior a 5 min. La separación del agua en el amasado puede
acelerarse y/o hacerse más completa calentando y/o efectuando la
115 operación a presión reducida. Por la adición de sustancias con-
venientes, por ejemplo electrólitos, se acelera la separación entre
aceite y el agua o entre el aceite y la suspensión acuosa de ceniza
Trabajando como se ha descrito anteriormente se obtiene una pasta
compuesta de aceite y carbón finamente molido, cuyo contenido de
120 ceniza se ha reducido considerablemente y la cual se somete a la



hidrogenación destructiva.

Esta hidrogenación destructiva se realiza ordinariamente a temperaturas entre 300 y 700°C y como regla general entre 350° y 600°C, por ejemplo entre 400 a 470°C. La presión empleada es ordinariamente superior a 20 at. y como regla general preferentemente superior a 50 at. Generalmente se emplean presiones de unas 100, 200, 300, 500 y en algunos casos de 1.000 at.

Es muy conveniente trabajar introduciendo continuamente materiales carbonosos de refresco en el depósito de reacción y eliminando continuamente de éste los productos. Si se quiere, pueden emplearse varios depósitos de reacción, en los que se mantengan diferentes condiciones de temperatura y/o presión, si fuese necesario, También pueden emplearse diferentes catalizadores en los diferentes depósitos de reacción.

Los gases hidrogenadores que se emplearán en la reacción pueden estar constituidos por hidrógeno solo o por mezclas que lo contengan, por ejemplo, mezclas de hidrógeno con nitrógeno, o gas de agua, o hidrógeno mezclado con anhídrido carbónico, hidrógeno sulfurado, vapor de agua o metano u otros hidrocarburos gaseosos.

El procedimiento según el presente invento se lleva preferentemente a cabo con auxilio de catalizadores hidrogenadores conocidos en la fase de la reacción. Como ejemplo de tales catalizadores pueden citarse especialmente los metales del tercero al octavo grupo del sistema periódico de los elementos, o compuesto; de estos metales, por ejemplo titanio, vanadio, manganeso, hierro, cobalto, renio y especialmente los del sexto grupo, por ejemplo cromo, molibdeno, volfranio y uranio o estaño. Son compuestos convenientes los óxidos, hidróxidos, sulfuros o haluros o compuestos orgánicos de dichos metales.

Los indicados catalizadores pueden también comprender compuestos del cinc, magnesio, cadmio o boro.

Los catalizadores pueden también estar sustentados por soportes, tales como tierra de Florida, sílice activa, gel de sílice,



carbón activo, coque, o coque menudo de lignito, preferentemente
155 neutralizado con ácido, y si se quiere activado por vapor, o alúmi-
na o arcilla. La preparación de dichos catalizadores puede por ejem-
plo efectuarse mediante impregnación o rociando el soporte con di-
solución del catalizador. Puede por ejemplo emplearse una disolución
acuosa de un molibdato o un volframato, u oxalato de estaño disuelto
160 en disolución de oxalato amónico. También el catalizador puede
ponerse sobre el soporte mientras se encuentra en estado coloidal
de dispersión.

Los productos que abandonan el depósito o depósitos de reac-
ción se hacen pasar ordinariamente en un depósito receptor calien-
165 te adyacente en el que se mantiene un nivel constante de líquido y
en el que la temperatura se regula de tal manera que la gasolina
y el aceite medio y algunas veces parte del aceite pesado salgan
del mismo en estado de vapor junto con los gases hidrogenadores.
El residuo líquido constituido por aceite pesado y fracciones
170 oleaginosas de elevado punto de ebullición, todos elementos de
cenizas que no se hubieran quitado en el tratamiento preliminar,
por sustancia carbonosa no transformada y catalizador si se ha em-
pleado, se expulsa por el fondo del recipiente caliente y se em-
plea total o parcialmente para la operación de amasado en confor-
175 midad con el presente invento.

En el caso de que la hidrogenación destructiva se lleve a
cabo en presencia de catalizadores, la molienda de los materiales
carbonosos sólidos puede efectuarse en presencia de una disolución
acuosa o suspensión de uno o varios de los catalizadores que sean
180 capaces de absorberse fuertemente por el carbón o similar. El agua
que se incorpora antes, durante o después de la molienda, puede con-
tener ácidos, por ejemplo ácidos halogenhídricos, por ejemplo ácido
clorhídrico u otros ácidos minerales tales como el sulfúrico o
nítrico, que facilitan la separación de la ceniza y favorecen
185 también la acción catalítica en la subsiguiente hidrogenación des-
tructiva. Sin embargo, también pueden emplearse disoluciones acuo-



sas, con reacción alcalina, por ejemplo cuando se emplean sales de hierro como catalizadores, en cuyo caso ejercen una acción favorable los compuestos de metales alcalinos, por ejemplo los hidróxidos o carbonato de sodio o potasio o los compuestos de metales alcalino-térreos, por ejemplo la lechada de cal.

Los catalizadores pueden también incorporarse a la pasta oleaginoso de carbón antes de la hidrogenación destructiva en forma de metales o compuestos metálicos finamente divididos, los cuales pueden ser llevados por un soporte o emplearse como suspensiones o disoluciones acuosas.

Los productos de la hidrogenación destructiva pueden transformarse más, por ejemplo el aceite medio en gasolina, gracias a una ulterior hidrogenación destructiva, por ejemplo en fase de vapor en presencia de catalizadores estacionarios.

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

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

1.- Un procedimiento para la hidrogenación destructiva de materiales carbonosos sólidos en presencia de un gas agregado que comprende hidrógeno libre bajo presión elevada y a temperaturas elevadas, caracterizado por mezclarse íntimamente los materiales sólidos iniciales y por amasarlos o trabajarlos de otra forma en un estado finamente molido en presencia de agua con un residuo oleaginoso de la hidrogenación destructiva de materiales carbonosos sólidos, por quitar el agua y los elementos de la ceniza que se separan durante esta mezcla, y someter la mezcla residual a la hidrogenación destructiva.

2.- Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado por la fina trituración de los materiales carbonosos sólidos iniciales solos o con adición de agua, y por mezclar luego íntimamente el material como una suspensión acuosa o pasta y amarlo enérgicamente con un residuo oleaginoso de la hidrogenación destructiva de material carbonoso sólido, y quitar luego



el agua y la ceniza que se separan.

220 3.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 y 2, caracterizado por que el material carbonoso sólido inicial es carbón bituminoso o lignito.

4.- un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 3, caracterizado por que el material sólido 225 inicial se tritura con adición de agua.

5.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 3, caracterizado por que la trituración del material sólido inicial se hace en ausencia de agua.

6.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera 230 de los puntos 1, 2, 3 y 5, caracterizado por agregar agua al material sólido inicial triturado.

7.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 6, caracterizado por incorporar residuo oleaginoso al material inicial sólido, al comienzo o antes de que se 235 termine la operación de molienda.

8.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 7, caracterizado por que el material sólido inicial se mezcla con tal cantidad de agua que la mezcla es susceptible de ser bombada.

240 9.- Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 8, caracterizado por que se emplea una cantidad de agua que llega del 50 al 200% del peso del material inicial sólido.

10.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 9, caracterizado por que el material inicial sólido 245 acuoso se muele en un molino rotatorio u oscilante.

11.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 10, caracterizado por que la pasta acuosa del material inicial sólido se amasa en un aparato amasador, junto con aproximadamente su propio peso de residuo oleaginoso.

250 12.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 11, caracterizado por que el residuo oleaginoso



se incorpora gradualmente durante la operación del amasado.

13.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 12, caracterizado por que la operación de amasado se acelera agregando sustancias que aumentan la afinidad física entre el carbón y el aceite, y disminuyen la afinidad física entre el carbón y el agua.

14.- Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 13, caracterizado por que se incorporan tetrahidronaftaleno, benceno, anilina, alcoholes de elevado peso molecular o sustancias orgánicas análogas.

15.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 14, caracterizado por que la separación del agua en el amasado se acelera por caldeo.

16.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 15, caracterizado por que la separación del agua en el amasado se acelera realizando éste a presión reducida.

17.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 16, caracterizado por que la separación del aceite del agua o de la suspensión acuosa de cenizas se acelera agregando electrólitos.

18.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 17, caracterizado por que la hidrogenación destructiva se efectúa a temperaturas entre 350° y 600°C, por ejemplo de 400° a 470°C.

19.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 18, caracterizado por que la hidrogenación destructiva se realiza a una presión entre 50 y 1000 at.

20.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 19, caracterizado por que la hidrogenación destructiva se realiza en presencia de metales del tercer al octavo grupo del sistema periódico de los elementos, o de sus compuestos.

21.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 20, caracterizado por que la hidrogenación destruc-



285 tiva se realiza en presencia de metales del sexto grupo del sistema periódico de los elementos, o de sus compuestos.

22.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 21, caracterizado por que se emplean catalizadores sustentados por soportes.

290 23.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 22, caracterizado por que los materiales carbonosos sólidos iniciales se muelen en presencia de una disolución o suspensión acuosa de una sustancia catalítica.

295 24.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 23, caracterizado por que se incorporan ácidos minerales conteniendo agua, antes, durante o después de la trituración de los materiales carbonosos sólidos iniciales.

300 25.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 23, caracterizado por que se agrega agua conteniendo una sustancia alcalina, antes, durante o después de la trituración de los materiales carbonosos sólidos iniciales.

305 26.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 25, caracterizado por que el catalizador se incorpora a la pasta oleaginosa antes de la hidrogenación destructiva, en forma de metales o compuestos metálicos finamente divididos.

27.- Un procedimiento para la hidrogenación destructiva de materiales carbonosos sólidos iniciales, substancialmente como antes se ha descrito.

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

Madrid, 3 de Agosto de 1936.