

143816



Memoria descriptiva que se acompaña a la Solicitud de Patente de Invención por VEINTE años, a favor de: I. G. F a r b e n - i n d u s t r i e A k t i e n g e s e l l s c h a f t, residente en Frankfurt a.M. (Alemania), por: "UN PROCEDIMIENTO DE HIDROGENACION A BAJA TEMPERATURA DE MATERIALES SOLIDOS CARBONOSOS", presentada en el Ministerio de Industria y Comercio.

El presente invento se refiere a un procedimiento para la producción de hidrocarburos valiosos líquidos de alto punto de ebullición, partiendo de materiales carbonosos sólidos, por tratamiento con grandes cantidades de gases hidrogenadores, particularmente de hidrógeno libre o gases que contienen suficiente hidrógeno libre.

En la hidrogenación destructiva bajo presión de aceites en la fase gaseosa, se emplean, de ordinario, catalizadores colocados estacionariamente en el depósito de reacción. Sin embargo, cuando se emplean catalizadores contenidos estacionariamente en el depósito de reacción para la hidrogenación destructiva de mezclas de aceites y carbón en la fase líquida, dichos catalizadores se ensucian pronto por depósitos y se tornan inactivos, y, después de breve tiempo, se presenta una congestión del depósito de reacción. Se ha propuesto ya, emplear catalizadores metálicos en forma de cintas o de telas metálicas provistas demás material catalítico, originariamente en forma de polvo, pero, en esta operación, sólo se emplean pequeñas cantidades de hidrógeno, y los productos obtenidos son sólidos. También se han empleado ya, en la hidrogenación destructiva de carbón a temperaturas elevadas, ho-



jas de metales de acción catalítica.

Ahora bien, nosotros hemos descubierto que, en la producción de hidrocarburos líquidos valiosos de alto punto de ebullición, por hidrogenación destructiva con grandes cantidades de gases hidrogenadores, de materiales carbonosos sólidos, por ejemplo de carbón convertido en una pasta con aceite, y en particular de lignito y, también, de carbón bituminoso, la vida del catalizador contenido estacionariamente en la cámara de reacción, es considerablemente larga y se logra una buena conversión si los catalizadores comprenden compuestos metálicos de actividad catalítica hidrogenante, que se hayan moldeado en piezas, y si la temperatura de reacción se mantiene por bajo de unos 415°C, preferentemente dentro del orden de 330 a 440°C.

El catalizador empleado en conformidad con el presente invento tiene actividad mayor que los catalizadores metálicos.

Las presiones del hidrógeno empleadas pueden llegar por ejemplo de 100 a 500, 700 ó 1.000 atmósferas o más. Grandes cantidades de gases hidrogenadores según el presente invento son cantidades que comprenden más de 1.000 m³ de hidrógeno por tonelada de pasta, por ejemplo cantidades de 1.500, 3.000, 5.000, 7.000 m³ por tonelada de pasta, y aun más.

El procedimiento según el presente invento se citará a continuación para mayor brevedad como "hidrogenación a baja temperatura".

Dicha hidrogenación a baja temperatura puede realizarse después que se hayan reducido los asfaltos perjudiciales y las resinas suficientemente por un tratamiento en condiciones más enérgicas, por ejemplo, después de elevar más la temperatura en la última parte de la misma o en otro depósito de reacción. Pueden, por ejemplo, emplearse temperaturas de 430, 450, 480°C y superiores, y, en estas condiciones más rigurosas, puede presentarse una gasificación más elevada que en la hidrogenación a baja temperatura propiamente tal.



De ordinario es muy conveniente mantener una parte importante de la cámara de reacción a una temperatura por bajo de 380°C, en la indicada hidrogenación a baja temperatura de materiales carbonosos sólidos, especialmente cuando se trabaja con catalizadores hidrogenadores enérgicos o bastante enérgicos, de suerte que las sustancias asfálticas, en particular los asfaltos, se reduzcan suficientemente, y no se sometan a las temperaturas más elevadas, cuando éstas se emplean después.

Es conveniente determinar por ensayos preliminares las temperaturas más convenientes dentro de los límites señalados para cada material inicial particular y catalizador.

Ofrece especiales ventajas, en la indicada hidrogenación a baja temperatura de materiales carbonosos sólidos, el hacer que la temperatura del material que atraviesa por la zona de reacción, aumente gradual o escalonadamente. Si se quiere, pueden emplearse varios depósitos de reacción en serie, a temperaturas sucesivamente más elevadas. Los productos de la reacción pueden separarse de cualquiera de los depósitos de reacción, si se quiere.

Trabajando según el presente invento, los asfaltos no se convierten en productos asfálticos más pobres en hidrógeno, y, por lo mismo, no se forman productos de condensación destructores del catalizador, de suerte que, sin cambiar éste, pueden tratarse grandes cantidades de pasta de carbón.

De este modo, son suficientes, en largas operaciones para la hidrogenación destructiva de una cantidad dada de carbón, cantidades de catalizador que, comparadas con las requeridas cuando se trabaja con catalizadores incorporados en suspensión, son notablemente pequeñas.

Contrariamente a lo que se podía esperar, la pasta de carbón conteniendo partículas sólidas, puede, en las condiciones indicadas, hacerse pasar, sin dificultades esenciales, a través de la cámara de reacción llena de catalizadores estacionarios, no afec-



tándose inconvenientemente la actividad del catalizador ni por la pasta de carbón ni por los productos de elevada despolimerización molecular obtenidos de ella.

El carbón se emplea en estado sumamente molido y mezclado con un aceite que hierva por encima de unos 200°C, si se quiere, por encima de 325°C y que esté preferentemente exento de asfalto o sea pobre en éste. Por ejemplo, un aceite obtenido del mismo carbón por hidrogenación destructiva resulta muy conveniente. Dicho aceite se incorpora ordinariamente al carbón en tal cantidad que la mezcla obtenida contenga aproximadamente 10 a 50% de carbón.

Mientras que en la hidrogenación destructiva ordinaria del carbón, cuando la operación se dirige a obtener una pequeña concentración de asfalto (hasta unos 20%) en el aceite pesado producido, se forman cantidades considerables de hidrocarburos gaseosos y líquidos de bajo punto de ebullición, en las condiciones de reacción del procedimiento según el presente invento se producen sólo cantidades muy pequeñas de productos de reacciones disociadoras, por ejemplo inferiores al 8% de los hidrocarburos gaseosos, e inferiores al 20% de sustancias líquidas hirvientes por bajo de 300°C, calculadas estas cantidades sobre el material sólido inicial.

Como compuestos metálicos de actividad catalítica hidrogenante, se emplean ventajosamente en particular los óxidos o sulfuros de los metales del 5º y 6º grupo del sistema periódico, o los sulfuros del grupo del hierro, en forma de piezas adecuadas. El catalizador puede emplearse en forma concentrada o puede colocarse sobre vehículos, en particular aquéllos que por dilución no reduzcan la acción del catalizador, por ejemplo tierras de blanqueo tratadas con ácido fluorhídrico. Como piezas catalíticas, pueden emplearse preferentemente cuerpos de formas regulares, convenientemente los de un diámetro superior a unos 3 mm.; el tamaño del catalizador se ajusta, entre otras cosas, en conformidad con el tamaño de la cámara de reacción. También son muy convenientes estruc-



turas de forma anular o interiormente radiada, o bolitas, anillos Raschig y otros similares, hechos de material catalítico, los cuales se colocan de tal manera que la mezcla de aceite y carbón pueda correr por los cuerpos activamente catalíticos a través de intersticios relativamente pequeños. Los catalizadores pueden moldearse de cualquier modo conveniente, por ejemplo prensando polvos o pastas en moldes adecuados, o haciendo pasar a presión pastas a través de agujeros o moldeando convenientemente masas plásticas de sustancias catalíticas, como pastas o materiales fundidos que luego se endurezcan, bien sea por un tratamiento endurecedor, o a la manera de un cemento, o por enfriamiento. Los catalizadores pueden también recibir formas adecuadas. Debe tenerse cuidado de que, por las construcciones o estructuras internas, la corriente de los materiales iniciales no encuentre demasiada resistencia, por ejemplo aplicando catalizadores con forma análoga a las líneas de corriente, pues, de lo contrario, se produciría un arrastre, por desgaste, del material catalítico por los elementos inorgánicos del carbón. Con objeto de prever pasos adecuados para los agentes reaccionantes, pueden escogerse cuerpos con diferente diámetro y aplicarse en capas alternativas, o éstas se desplazan en relación unas con otras. Debe tenerse cuidado de obtener las mayores superficies catalíticas posibles pero esto debe llegar hasta lograr espacios intersticiales suficientemente amplios entre los cuerpos catalíticos, con objeto de hacer posible el paso de las partículas sólidas tales como la ceniza. Los cuerpos catalíticos pueden embalsarse sueltos en el espacio de reacción, o, cuando convenga, pueden cementarse entre sí en una especie de taracea o estructura análoga a un panel, y la unión puede ser regular o, cuando el catalizador tiene una forma adecuada que permita la formación de pasos intersticiales convenientes, puede ser irregular. También puede recurrirse a formar pasos adecuados de diferentes formas y tamaños de los cuerpos del catalizador, o pueden emplearse ambas cosas,



150 por ejemplo estrellas y anillos.

Además de los catalizadores dispuestos estacionariamente, pueden incorporarse también sustancias volátiles como halógenos o halogenuros de metaloides, por ejemplo compuestos orgánicos halogenados o compuestos volátiles de azufre, o también el mismo carbón puede impregnarse con una disolución de una sustancia catalíticamente activa, por ejemplo con la disolución acuosa de una sal de un metal catalíticamente activo, o pueden incorporarse los catalizadores finamente molidos. Además, el carbón, antes de someterse a la hidrogenación destructiva, puede someterse a un tratamiento ácido para neutralizar la ceniza, o dichos ácidos pueden incorporarse en el curso del proceso.

Se ha comprobado ser ventajoso el hacer pasar la mezcla, de aceite y carbón, a través de un depósito vertical de reacción, desde arriba hacia abajo, pudiendo atravesar el hidrógeno en corriente paralela o contraria al material inicial. Durante el caldeo previo, los participantes de la reacción será conveniente hacerlos pasar, por lo menos en parte, en corriente paralela.

También es conveniente el evitar toda mezcla de los productos primarios de despolimerización, formados al comienzo de la reacción, con los formados al final de la misma. Esto se logra mediante una subdivisión adecuada de la cámara de reacción, por ejemplo empleando varios depósitos de reacción colocados en serie, si se quiere dispuestos horizontalmente, los cuales se acoplen unos con otros mediante uno o varios conductos, mecanismos de rebosamiento o similares. En los conductos que sirven para transportar los productos de más alto punto de ebullición, que contienen sustancias sólidas, pueden montarse bombas u otros mecanismos que faciliten el transporte del material reaccionante.

Si se trabaja del modo indicado, el grado de disociación de las sustancias de elevado punto de ebullición, primeramente formadas del carbón, es particularmente pequeño.



En el caso de que los productos obtenidos contengan todavía
asfalto o resinas, se los puede tratar nuevamente para su ulte-
rior conversión del mismo modo que las sustancias iniciales, des-
pués de separar la ceniza. En este caso, puede escogerse la di-
rección de abajo a arriba para la corriente de los materiales
reaccionantes, y el catalizador puede empaquetarse más estrecha-
mente en el depósito, y, si se quiere, también irregularmente.

Los productos crudos obtenidos pueden seguir trabajándose
o emplearse como se quiera, por ejemplo si se producen grandes
cantidades de aceite pesado éstas pueden seguir trabajándose en
aceites medios y los aceites medios pueden convertirse en benci-
nas. Los aceites medios, producidos en la hidrogenación a baja
temperatura, pueden también convertirse en bencinas, si se quiere,
junto con los aceites medios arriba indicados. Los aceites medios
producidos son buenos aceites Diesel o buenos elementos para
estos aceites. Los aceites pesados pueden también emplearse como
aceites combustibles muy buenos, o, si es necesario, como aceites
lubrificantes, después de un ulterior tratamiento.

El producto crudo puede también subdividirse por tratamien-
to con disolventes o precipitantes selectivos, como anhídrido sul-
furoso líquido, amoníaco líquido, anilina, cresol, derivados del
glicol, ácidos cetónicos y similares; si se quiere, en mezcla con
hidrocarburos liquidados, gaseosos a temperatura ordinaria, o con
estos últimos solamente. La parte rica en hidrógeno se somete con-
venientemente, en especial en el caso de productos de lignito, a
una hidrogenación destructiva suave, para producir aceite lubri-
ficante; se puede también, sin embargo, trabajar en hidrocarburo-
ros de bajo punto de ebullición, por hidrogenación destructiva o
por cracking, caso en el cual puede ser conveniente eliminar de
antemano elementos valiosos, por ejemplo cera de parafina y frac-
ciones muy viscosas de aceites lubricantes. La parte pobre en
hidrógeno se somete preferentemente a la hidrogenación destructi-



275 7.- Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 6,
caracterizado por que el material sólido inicial se impregna con
una disolución del catalizador adicional, o se le mezcla con un
catalizador finamente molido, y se le hace pasar, según lo reivin-
dicado en el punto 1, sobre catalizadores dispuestos estacionaria-
280 mente.

285 8.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de
los puntos 1 a 7, caracterizado por que la pasta inicial se hace
atravesar por un depósito vertical de reacción, de arriba hacia
abajo, pudiendo atravesar el hidrógeno en corriente paralela o
en contracorriente con el material inicial.

9.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de
los puntos 1 a 8, caracterizado por emplear más de 1.000 m^3 de
hidrógeno por Tn. de pasta, y preferentemente cantidades de 1.500
a 3.000, 5.000 ó 7.000 m^3 .

290 10.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de
los puntos 1 a 9, caracterizado por que el producto crudo obtenido
se divide, por tratamientos con disolventes selectivos, en una
parte rica en hidrógeno que se somete a la hidrogenación destruc-
tiva suave, para la producción de aceite lubricante, y en otra
295 parte pobre en hidrógeno.

11.- Un procedimiento para la producción de hidrocarburos
valiosos según se ha descrito en el ejemplo precedente.

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

Madrid, 13 de Agosto de 1937.