



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 PARA LA PRODUCCION DE HIDROCARBUROS VALIOSOS, POR TRATAMIENTO CATALITICO CON GASES HIDROGENADORES DE PRODUCTOS DE EXTRACCION DE MATERIALES CARBONOSOS SOLIDOS", presentada en el Ministerio de Industria y Comercio.

El presente invento se refiere a la producción de hidrocarburos valiosos, por tratamiento catalítico con gases hidrogenadores de productos de extracción de materiales carbonosos sólidos, y, más particularmente, a la hidrogenación catalítica destructiva de tales productos de extracción.

5

Hemos descubierto que la producción de hidrocarburos valiosos, por tratamiento catalítico con gases hidrogenadores adicionados, a saber, hidrógeno libre o gases que contienen suficiente cantidad de dicho hidrógeno libre, a temperaturas y presiones elevadas, más particularmente por hidrogenación destructiva, de los productos de extracción de materiales carbonosos sólidos, tales como las diversas clases de carbones, incluidos la hulla y el lignito, la turba, pizarras y similares, se realiza con particulares ventajas en presencia de catalizadores constituidos, en su mayor parte o completamente, por hierro metálico, óxido de hierro o hidróxido del mismo metal no empleándose halógenos o halogenuhídricos o sustancias que los suministren en las condiciones de reacción, en el caso de que se emplee como catalizador hierro metálico finamente dividido.

10

15

20

Las masas naturales o artificiales constituidas principal



mente o que contienen cantidades importantes de los indicados mate-  
riales de hierro, por ejemplo minerales de hierro de turberas, re-  
siduos de la desintegración de la bauxita (llamados masa Lux) y  
residuos similares que contienen óxido de hierro o hidróxido, son  
25 catalizadores valiosos para el objeto del presente invento. Con  
objeto de asegurar una buena actividad catalítica, es de desear  
que el hierro, el óxido o hidróxido de hierro se encuentren pre-  
sentes en forma que ofrezca una gran superficie, por ejemplo en  
forma de polvo, de terrones que se desmigaran o de esponja.

30 Los catalizadores en conformidad con el presente invento  
pueden además contener otras sustancias distintas del hierro, su  
óxido o hidróxido, especialmente cuando las indicadas masas de  
origen natural o artificial se emplean como catalizadores. La  
cantidad de hierro, de óxido o hidróxido del mismo en los catali-  
35 zadores citados llega ordinariamente del 50 al 60%, en peso, cal-  
culado como  $Fe_2O_3$ , aunque también pueden emplearse catalizadores  
con un contenido más elevado.

Los catalizadores en conformidad con el presente invento son  
muy ventajosos ya que son económicos y fáciles de adquirir en las  
40 cantidades que se deseen de materiales indígenas brutos. Además,  
los catalizadores en conformidad con el presente invento son por  
lo menos tan buenos y algunas veces incluso mejores, cuando se  
los aplica al tratamiento con gases hidrogenadores de productos  
de extracción de materiales carbonosos sólidos en conformidad  
45 con el presente invento, que otros materiales catalíticos más  
caros y más raros. Estos es verdaderamente sorprendente tenien-  
do en cuenta el hecho bien conocido de que en la hidrogenación  
destruictiva de otros materiales, como carbones, alquitranes,  
aceites minerales, los materiales catalíticos más raros, como,  
50 por ejemplo, los que contienen compuestos de molibdeno, son por  
regla general superiores a los catalizadores que, en conformidad  
con el presente invento, se han encontrado ser tan ventajosos



para la hidrogenación destructiva de productos de extracción de materiales carbonosos sólidos.

55 Los catalizadores en conformidad con el presente invento se incorporan, de ordinario, a los productos de extracción que se han de tratar, en forma finamente dividida, por ejemplo de polvo o de gránulos pequeños, También el catalizador puede mezclarse al material inicial en forma de pastas oleosas o suspensiones. La  
60 cantidad de catalizador que se ha de incorporar puede variar según las circunstancias, y es por ejemplo de 0,1% a 40%, en peso, de los productos de extracción. Por regla general es de 5% aproximadamente.

65 El catalizador puede, sin embargo, disponerse también estacionariamente en el depósito de reacción, caso en el cual el gasto de catalizadores es menor que empleando catalizador disperso.

70 El tratamiento catalítico de los productos de extracción, en conformidad con el presente invento, se lleva al cabo con hidrógeno libre agregado o con un gas que contiene suficiente cantidad de hidrógeno libre; otros gases, como el monóxido de carbono, nitrógeno, ácido sulfhídrico o amoníaco pueden encontrarse presentes, en el gas hidrogenador, en cantidades convenientes. La presencia de tan grandes cantidad de agua que la cantidad principal de hidrógeno se produzca de ella por acción recíproca con el hierro  
75 debe evitarse.

80 El procedimiento del presente invento se lleva a cabo bajo presión de ordinariamente al menos 20 atmósferas, y, por regla general, de al menos 50 atmósferas, por ejemplo a presiones de 100, 200, 500, 800 ó 1.000 atmósferas o más; aunque se prefieren presiones entre 250 y 750 atmósferas. Por regla general, se emplean temperaturas entre 350° y 550°C, preferentemente entre 380° y 480°C.

Los productos de extracción convenientes para tratarse con gases hidrogenadores según el presente invento se obtienen de or--



85 dinario tratando carbón finamente molido, por ejemplo hulla, lignito  
— o turba, con un disolvente orgánico, por ejemplo tetrahidronaftaleno  
o una mezcla del mismo con fenoles, por ejemplo cresoles, o frac-  
ciones convenientes de aceites medios. La extracción se lleva a  
cabo a temperaturas entre 250° y 470°C, preferentemente entre 400°  
90 y 460°C, algunas veces en presencia de catalizadores y preferente-  
mente bajo presión. La extracción puede verificarse en diversas  
fases, empleándose si se quiere en las diversas fases sucesivas,  
temperaturas y/o presiones crecientes. La extracción puede efec-  
tuarse en un proceso de cargas o en un proceso continuo.

95 Las mezclas resultantes del producto de extracción y del di-  
solvente se privan, de ordinario, de sólidos tales como la ceniza  
o sustancia carbonosa no disuelta, por ejemplo mediante filtración  
o centrifugación, antes del tratamiento con gases hidrogenadores,  
Luego el disolvente se elimina, de ordinario total o parcialmente,  
100 antes de la hidrogenación.

El producto de extracción se somete preferentemente a la hi-  
drogenación destructiva después de mezclado con un disolvente de  
hidrocarburo, por ejemplo aceite de antraceno o aceite medio hir-  
viente entre, por ejemplo, 200° y 300°C, el cual puede haberse  
105 obtenido, por ejemplo, mediante hidrogenación destructiva de ma-  
teriales carbonosos sólidos o mediante extracción bajo presión de  
dichos materiales. El disolvente de hidrocarburo, incorporado an-  
tes del tratamiento con gases hidrogenadores, puede ser de la mis-  
ma naturaleza que el empleado para la extracción previa, o el ex-  
110 tracto puede tratarse sin el agente de extracción o también sin  
eliminar por completo dicho agente.

Cuando se le trabaja en conformidad con el procedimiento del  
presente invento, se obtienen productos que no contienen o sólo  
contienen cantidades relativamente pequeñas de asfalto. Por ejem-  
115 plo, un combustible valioso, que particularmente puede emplearse  
en los motores Diesel, puede prepararse de productos de extracción



de carbones, de conformidad con el procedimiento del presente invento.

Una particularidad ventajosa de los catalizadores según el presente invento se halla en que dirigen la reacción más particularmente a la transformación de elementos inconvenientes de elevado peso molecular de los extractos, mientras que los elementos de bajo peso molecular se transforman sólo en pequeño grado. Los productos obtenidos según el procedimiento del presente invento son muy homogéneos y no contienen sustancias que se sedimenten; convenientemente se los puede trabajar, si se quiere, en otros productos, mediante otros tratamientos hidrogenadores. Por ejemplo, si se quiere obtener productos con un punto final de ebullición inferior al de los aceites combustibles, el producto de extracción hidrogenado, según el presente invento, se somete a otra fase de hidrogenación destructiva en presencia de un catalizador constituido por un metal del sexto grupo del sistema periódico o un compuesto del mismo, por ejemplo ácido molíbdico.

El siguiente ejemplo ilustrará mejor la forma de llevar a la práctica el presente invento, aunque éste no se limita a dicho ejemplo.

#### EJEMPLO

450 kg de un extracto obtenido calentando hulla con tetrahidronaftaleno bajo presión y que se ha privado de este disolvente, mezclado con 675 kg de aceite de antraceno y 22,5 kg de mineral de hierro de turbera finamente dividido, se hicieron pasar, durante cada hora a 450°C junto con hidrógeno bajo presión de 200 atmósferas, a través de un aparato transformador resistente a la presión. Después de eliminar el disolvente por destilación, el producto resultante poseía un punto de fluidez de -12°C y un contenido asfáltico de 4,5%, en peso.

Si en lugar de mineral de hierro de turbera se emplea una cantidad correspondiente de ácido molíbdico el punto de fluidez es



de +10°C y el contenido asfáltico del producto es de 8,85%, aunque  
150 el paso del producto sea más pequeño. En los productos obtenidos,  
la cantidad de aceites hirvientes por bajo de 350°C es de 60% en  
el caso de que el catalizador sea mineral de hierro de turbera, y  
de sólo 40% en el caso de que dicho catalizador sea ácido molíbdico.

El producto obtenido puede hidrogenarse fácilmente, para obte-  
155 ner productos más ligeros en presencia de catalizadores conteniendo  
molibdeno u otros catalizadores conocidos de hidrogenación.

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

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

1.- Un procedimiento para la producción de hidrocarburos va-  
160 liosos por tratamiento catalítico con gases hidrogenadores de pro-  
ductos de extracción de materiales carbonosos sólidos a temperatu-  
ras y presiones elevadas, caracterizado por que el tratamiento hi-  
drogenador se lleva a cabo en presencia de catalizadores constitui-  
dos en su mayor parte o completamente por hierro metálico, óxido  
165 o hidróxido de hierro, no empleándose halógenos o halogenhídricos  
o sustancias que los suministren en las condiciones de reacción en  
el caso de emplearse como catalizador hierro metálico finamente  
dividido, evitándose la presencia de tan grandes cantidades de  
agua que la cantidad principal de hidrógeno se produzca de ella  
170 por su acción con el hierro.

2.- Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, ca-  
racterizado por que el tratamiento catalítico con gases hidrogena-  
dores es una hidrogenación destructiva.

3.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 ó  
175 2, caracterizado por emplear un catalizador que contiene de 50 a  
60%, en peso, de hierro, calculado como  $Fe_2O_3$ .

4.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de  
los puntos 1 a 3, caracterizado por emplearse el hierro, óxido o  
hidróxido del mismo, en forma que presente una gran superficie.



180 5.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 4, caracterizado por emplearse, como catalizador, hierro de turberas.

6.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 5, caracterizado por emplearse, como catalizador, 185 residuos de la desintegración de la bauxita.

7.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 6, caracterizado por incorporarse el catalizador, a los productos de la extracción, en forma finamente dividida.

8.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de 190 los puntos 1 a 6, caracterizado por disponerse estacionariamente el catalizador en el depósito de reacción.

9.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 8, caracterizado por verificarse la hidrogenación a una presión entre 50 y 1.000 atmósferas.

195 10.- Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 9, caracterizado por que la hidrogenación se efectúa a una presión entre 250 y 750 atmósferas.

11.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 10, caracterizado por que la hidrogenación se rea- 200 liza a temperaturas entre 380° y 480°C.

12.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 11, caracterizado por que la hidrogenación del producto de extracción se realiza después de mezclarlo con un disolvente de hidrocarburo.

205 13.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 12, caracterizado por que el producto de extracción se mezcla aceite de antraceno, antes del tratamiento hidrogenador.

14.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 13, caracterizado por que al producto de extracción 210 se mezcla un aceite medio, antes del tratamiento hidrogenador.

15.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de



215 los puntos 1 a 14, caracterizado por que los productos obtenidos del producto de extracción mediante hidrogenación en presencia de un catalizador constituido, al menos en su mayor parte, por hierro metálico, óxido o hidróxido del mismo, se someten a otra fase de hidrogenación destructiva.

220 16.- Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 15, caracterizado por que la ulterior fase de hidrogenación destructiva se realiza en presencia de un catalizador constituido por un metal del sexto grupo del sistema periódico o un compuesto del mismo.

17.- Un procedimiento para la producción de hidrocarburos valiosos sustancialmente como se ha descrito en el ejemplo precedente.

Esta Patente recae sobre "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE HIDROCARBUROS VALIOSOS, POR TRATAMIENTO CATALITICO CON GASES HIDROGENADORES DE PRODUCTOS DE EXTRACCION DE MATERIALES CARBONOSOS SOLIDOS", como queda descrito en la presente Memoria y caracterizado en la anterior Nota.

Madrid, 7 de Septiembre de 1937.