



EXPEDIENTE N.º. 145.779.

PATENTES.- SS- 400.

Contestación al suspenso.

SEÑOR. JEFE DEL REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL.

DON ALBERTO DE HIZABURU, Profesor Mercantil, Avente de la Propiedad Industrial, con domicilio profesional en Madrid, calle del Barquillo, n.º. 26, en nombre y representación de la N.V. Internationale Hydrogeneerings-octrooier. Maatschappij (International Hydrogenation Patents Co.), establecida en La Haya, Holanda, a V.I. respetuosamente digo:

Que con fecha 23 de Junio de 1938, y por conducto de la Delegación de Industria de Guipúzcoa, solicité a favor de mi representante una patente de invención, por VEINTE años, por: "UN TRATAMIENTO TÉRMICO DE MATERIALES CARBONACEOS Y CATALIZADORES CONVENIENTES", a cuyo expediente correspondió el n.º. 145.779, y el cual ha quedado en suspenso por doble objeto.

Con el fin de poner el expediente que nos ocupa en condiciones de concesión, tengo el honor de acompañar nuevos ejemplares por triplicado de las hojas n.ºs. 54, 55, 56 y 57 de la memoria descriptiva, a virtud de las cuales ha sido limitado el objeto de la patente al procedimiento, y eliminada de la nota reivindicatoria la parte correspondiente a los productos propiamente dichos que se reivindicaron en un principio, debiendo conservarse el mismo enunciado, puesto que este no sufre variación alguna con la modificación efectuada.

En su virtud, a V.I.

SUPlico se sirva disponer la incorporación del presente escrito y de sus anejos al expediente de solicitud de patente de invención número 145.779 y acceder en su día a la concesión de la misma a favor de mi representada, previa la sustitución de las primitivas páginas de la memoria descriptiva por las que se acompañan al presente escrito y a cuyo fin tengo el honor de adjuntar Pesetas doce en papel de pago al Estado importe de los derechos correspondientes.

Dice guarde a V.I. muchos años.

Madrid, 12 de Julio de 1941

Alberto de Hizaburu

Profesor
Alb. de Hizaburu

IZ/cc.



SS-400
Ref: A Lu Oz 9136 etc.

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCION
en
ESPAÑA
por VEINTE años

a nombre de N.V. INTERNATIONALE HYDROGENEERINGSOETREKVEN-
MAATSCHAPPIJ (INTERNATIONAL HYDROGENATION PATENTS Co.),
entidad de nacionalidad holandesa, establecida en 20, Was-
serdamschouw, la Haya, Holanda, por:

"UN TRATAMIENTO TERMICO DE MATERIALES CARBONACEOS
Y CATALIZADORES CONVENIENTES"

=====



Ya son conocidos procedimientos para la producción o mejora de hidrocarburos líquidos o fundibles tales como gasolinas, solventes, aceite Diesel, aceite combustible, aceite lubricante o cera de parafina, o hidrocarburos gaseosos, que consisten en someter materiales carbonáceos que contengan más de un átomo de carbono en su molécula a un tratamiento térmico causando en la molécula del material inicial o parte del material inicial una disrupción de uniones de carbono/carbono o de uniones que juntan carbono con otros elementos o la remoción de asfaltos o resinas o sustancias formando éstos, y ha sido propuesto operar en contacto con catalizadores comprendiendo una mezcla de dos o más componentes en varios de estos procedimientos.

Ahora hemos hallado que en estos procedimientos se obtienen ventajas particulares operando en contacto con catalizadores que comprenden una mezcla y/o compuesto químico de un componente (a) consistiendo de uno o más metales de carácter suavemente hidrogenador, que tienen un número de orden entre 25 y 30, bajo la forma de compuestos de azufre formados previamente, en particular de sulfuros formados previamente, y/o de compuestos de fósforo, en particular fosfatos (siendo siempre el fosfato de zinc empleado un fosfato neutro y empleando solamente este compuesto cuando se trabaje en presencia de hidrógeno proveniente de origen extraño) con un componente (b) constituido por uno o más metales de carácter hidrogenador enérgico, que tienen un número de orden de al menos 42 de los grupos IV a VII del sistema periódico de los elementos, o vanadio, cromo, níquel o cobalto o sus compuestos, siendo mayor la proporción en peso del componente (a) en el catalizador que la proporción en peso del componente (b).



OZ 9136/9675/9898/9982/9983/9920/10125/10161/10162/10256

Ordinariamente la relación del peso del componente (a) con el peso del componente (b) según el presente invento es de al menos 51 : 49, y preferiblemente entre 55 : 45 y 99,5 : 0,5.

La proporción del componente (b) en los catalizadores según el presente invento en la mayoría de los casos no es inferior a 3 partes en peso contra 97 partes en peso del componente (a). Preferiblemente el catalizador contiene entre 3 y 40 partes en peso del componente (b) contra 97 a 60 partes en peso del componente (a). Muy a menudo se utilizan de 15 a 30 partes, digamos 20 partes del componente (b), en 100 partes de la mezcla de (a) y (b). Las proporciones específicas de los componentes (a) y (b) se eligen en cada caso según los materiales a tratarse, según los resultados deseados y según las condiciones operatorias en que han de emplearse. Las proporciones y condiciones óptimas pueden, si necesario, comprobarse en ensayos preliminares.

Los metales de carácter suavemente hidrogenador que tienen un número de orden entre 25 y 30 son el manganeso (25), el hierro (26), el cobre (29) y el zinc (30). Los sulfuros formados previamente de hierro, de manganeso o de zinc son constituyentes preferidos del componente (a). En caso que existan varios sulfuros de los metales del componente (a), se usan ventajosamente los sulfuros inferiores, por ejemplo, sulfuro ferroso, sulfuro cuproso, o sulfuro manganoso. Sin embargo, pueden emplearse también sulfuros o polisulfuros superiores de dichos metales, por ejemplo el sulfuro ferrico, sulfuro ferro-ferrico, sulfuro cúprico, sulfuro mangánico y análogos. Como ejemplos



OZ 9136/9675/9898/9982/9983/9920/10125/10162/10256

de otros compuestos de azufre de dichos metales del componente (a) con que se obtienen buenos resultados pueden mencionarse el sulfato ferroso, sulfato de cobre, sulfato de zinc, sulfato de manganeso, o los sulfitos, tiosulfatos, mercapturos de dichos metales u otros parecidos. En particular pueden emplearse con tal motivo las tiosales de dichos metales. Las referidas tiosales pueden ser sales de tioácidos de metales del componente (b) o de otros metales. Los más de estos compuestos de azufre son convertidos en sulfuros bajo las condiciones de reacción. Como fosfatos usualmente se emplean los ortofosfatos, pero también otros fosfatos, por ejemplo, metafosfatos o pirofosfatos entran en consideración cuando sean convenientes. Otros compuestos del fósforo que pueden usarse son los fosfitos o fosfuros de dichos metales.

Los metales de carácter hidrogenador enérgico que tienen un número de orden de al menos 42 de los grupos IV a VII del sistema periódico (componente (b)) son el molibdeno (42), el estaño (50), el tungsteno (74), el renio (75) y el uranio (92) y éstos o sus compuestos son los constituyentes preferidos del componente (b).

Preferiblemente los metales del componente (b) se emplean en la forma de sus compuestos, particularmente en la forma de óxidos, hidróxidos, sulfuros, sulfatos, tioácidos o sales de éstos, mercapturos u otros compuestos de azufre, pero es posible obtener también buenos resultados con haluros, selenuros, telururos, fosfatos, carbonatos o sales de ácidos orgánicos de dichos metales.

En muchos casos ambos componentes (a) y (b) se emplean



OZ 9136/9675/9898/9982/9983/9920/10125/10161/10162/10256

95
100
104

en la forma de sulfuros formados previamente. Dichos sulfuros formados previamente pueden prepararse de varias maneras para su uso según el presente invento. Por ejemplo los metales ú óxidos o hidróxidos de metales ú otros compuestos metálicos convenientes pueden someterse a un tratamiento sulfurante bajo condiciones permitiendo una conversión, con agentes sulfurantes como son el gas sulfhídrico, azufre, bisulfuro de carbono, mercaptanes y similares. Otro método es la precipitación de polisulfuros desde una solución acuosa, sometiéndose luego dichos polisulfuros, si se quiere, a un tratamiento térmico para conversión en sulfuros inferiores. También son muy convenientes sulfuros preparados por descomposición térmica de las tiosales correspondientes. Puede ser ventajoso el someter los sulfuros a un tratamiento con agentes sulfurantes con el objeto de remover de ellos los últimos vestigios del oxígeno.

Es deseable que los varios constituyentes del catalizador sean presentes en un estado íntimo de mezcla mutua.

110

El mezclamiento de los constituyentes del catalizador puede efectuarse de varias maneras, por ejemplo, por vía mecánica. Por ejemplo los constituyentes (a) y (b) pueden ser preparados separadamente y luego ser mezclados íntimamente.

115

A menudo será preferible que la mezcla íntima o el compuesto de los componentes (a) y (b) sea obtenido directamente en la preparación química de los catalizadores, por ejemplo, por conversión química simultánea de una mezcla ó de un compuesto de los componentes (a) y (b) ó de rudimentos de ellos. Asimismo es posible preparar mediante dicha



120
125
130
135
140
145
conversión simultánea varios y diversos constituyentes del componente (a) y/o del componente (b), o otros catalizadores comprendiendo mezclas de constituyentes de actividad hidrogenadora energética y débil. Así aleaciones conteniendo en proporciones adecuadas las bases metálicas de los componentes (a) y (b) y que se hallan en estado finamente dividido, por ejemplo en estado de pólvora, limaduras o virutas, pueden ser sulfuradas bajo condiciones energéticas para producir sulfuros mixtos. De esta manera es posible convertir pólvoras, limaduras o virutas de aceros molibdicos o tungsticos en catalizadores valiosos de sulfuros mixtos para su uso según el presente invento.

150
155
160
165
Además pueden descomponerse los sales de una base metálica del componente (a) con un tíoácido de un metal del componente (b) para obtener mezclas de sulfuros, pero en tal caso habrá que mezclar por regla general, cantidades adicionales de un constituyente o rudimento del componente (a) antes, durante o después de la descomposición de la tiosal para producir catalizadores empleados según el presente invento.

170
175
180
185
Es también ventajoso en la producción de dichos catalizadores mediante conversión química simultánea de los rudimentos de sus constituyentes emplear como material inicial una mezcla de las soluciones de sales metálicas correspondientes y obtener mezclas de catalizadores de acuerdo con el presente invento o mezclas de sus rudimentos por precipitación común. Por ejemplo, soluciones de los sulfatos, haluros, nitratos o acetatos de hierro, manganeso zinc o cobre como rudimentos del componente (a) de hidro-



OZ 9136/9675/9898/9982/9983/9920/10125/10161/10162/10256

147
100
120

generación débil pueden mezclarse en proporciones convenientes con soluciones de los rudimentos del componente (b) de actividad hidrogenadora enérgica, por ejemplo con soluciones de las sales del níquel o cobalto o de las tiosales o haluros de los metales del componente (b) o soluciones de las sales con amonio o de los metales alcalinos de los ácidos derivados de los metales del componente (b), como por ejemplo ácido crómico o ácido molibídico, y se puede precipitar de ellas la mezcla deseada. Aún en este caso pueden disolverse en un solvente adecuado y en las proporciones prescritas según el presente invento mezclas de rudimentos de los componentes (a) y (b) y la mezcla íntima de los componentes (a) y (b) o rudimentos de ellos pueden luego precipitarse con un precipitante conveniente, por ejemplo, amoníaco, carbonato de amonio, sulfato de amonio, hidrógeno sulfurado, ácido oxálico o sales de ácido oxálico. Si se tiene necesidad, el precipitado mixto así obtenido se convierte luego en un catalizador de acuerdo con el presente invento mediante un tratamiento apropiado, por ejemplo por sulfuración. Antes, durante o después de dicha conversión se pueden adicionar otros metales o compuestos metálicos en proporciones adecuadas.

130

Se obtiene, por ejemplo, un buen catalizador mezclando una solución de sulfato ferroso con una proporción adecuada de tiomolibdato de amonio disuelto en una cantidad tal de solución de sulfuro de amonio cual sea suficiente para precipitar el hierro, obteniéndose así un precipitado de una mezcla de sulfuro de hierro y de tiomolibdato de hierro. Si se desea, dicho precipitado puede ser sulfurado



OZ 9136/9675/9898/9982/9983/9920/10125/10161/10162/10256

ulteriormente.

De igual manera es posible adicionar a una solución de cloruro férrico una solución de tungstato de amonio en un exceso tal de amoniaco cual sea suficiente para la precipitación del hierro. De este modo una mezcla de hidróxido de hierro y tungstato de hierro es obtenida que luego es convertida en una mezcla de sulfuros por tratamiento con una solución de sulfuro de amonio o a temperaturas elevadas con gas sulfhúrico.

Asimismo por una adición de sulfuro de amonio a soluciones conteniendo de una parte sales de hierro, zinc, manganeso o cobre y de otra parte sales de níquel o cobalto en proporciones adecuadas es posible obtener catalizadores de acuerdo con el presente invento.

Otro método de producir catalizadores mixtos según el presente invento consiste en mezclar íntimamente en la proporción prescrita, con un sulfuro metálico perteneciente al grupo que comprende el componente (a), una mezcla de sulfuros metálicos de actividad hidrogenadora enérgica pertenecientes al grupo que comprende el componente (b), obtenida sulfurando los metales correspondientes o compuestos metálicos en común. Un catalizador así producido tiene a menudo una actividad superior a la de un material obtenido mezclando sencillamente los mismos constituyentes en las mismas proporciones.

Un método adicional de producir catalizadores de alta actividad de acuerdo con el presente invento consiste en impregnar un sulfuro metálico del grupo comprendiendo el componente (a) de actividad hidrogenante débil con una



OZ 9136/9675/9898/9982/9983/9920/10125/10161/10162/10256

solución de una proporción adecuada del componente (b) de actividad hidrogenante enérgica o de un rudimento del mismo.

Tales catalizadores pueden, por ejemplo, producirse impregnando los sulfuros de hierro, zinc, manganeso o cobre o mezclas que los contienen, con soluciones de proporciones adecuadas del componente (b) o de rudimentos del mismo, por ejemplo, las tiosales o haluros de metales del grupo 6 del sistema periódico, o las sales de amonio o sales de metales alcalinos de los ácidos o tioácidos basados en estos metales o con soluciones de compuestos del níquel o cobalto, por ejemplo los haluros, nitratos, acetatos o sulfatos. Dicha impregnación puede efectuarse por inmersión de los sulfuros del componente (a) en la solución del componente (b) o rudimentos del mismo o por llovizna con esta solución. El catalizador luego se seca y, si necesario, se sulfura por tratamiento con un compuesto de azufre gaseoso o volátil o con vapor de azufre a temperatura elevada y preferiblemente a presión elevada. Puede también ser ventajoso proveer el componente (a) con la mixtura necesaria del componente (b) poniéndolo en contacto con una solución coloidal del componente (b) de la que se adsorbe este último.

Aquí también el componente (a) puede ser puesto en contacto con una solución verdadera del componente (b) desde la cual entonces el componente (b) es precipitado sobre el componente (a), o en la que el componente (b) es convertido en una forma coloidal y adsorbido en tal estado por el componente (a).



OZ 9136/9675/9898/9982/9983/9920/10125/10161/10162/10256

Los métodos susodichos de preparación en común de mezclas catalizadoras pueden también emplearse para la producción de otros catalizadores conteniendo constituyentes de actividad hidrogenadora débil en mixtura con una proporción menor de constituyentes de hidrogenación enérgica.

Es también posible obtener catalizadores mixtos según el presente invento mediante cristalización común.

Como ejemplo de un compuesto químico del componente (a) con el componente (b), el que puede emplearse directamente como un catalizador según el presente invento, hay que mencionar las sales de los metales (a) con los tioácidos de los metales (b), por ejemplo tiotungstato de hierro, tiomolibdato de zinc que pueden considerarse como compuestos de los sulfuros de los metales respectivos. Sin embargo, como ya se ha indicado dichas tiosales usualmente contienen demasiado poco del componente (a) para los objetos del presente invento y por eso deben mezclarse íntimamente con ellas cantidades adicionales adecuadas de los componentes (a).

Como ejemplos típicos de buenas mezclas catalizadoras para uso conforme al presente invento hay que mencionar:

OZ 9136/9675/9898/9982/9983/9920/10125/10151/10162/10256



99 partes de sulfuro ferroso + 1 parte de bisulfuro de tungsteno
90 partes de sulfuro ferroso + 10 partes de bisulfuro de tungsteno
80 partes de sulfuro ferroso + 20 partes de bisulfuro de tungsteno
75 partes de sulfuro ferroso + 25 partes de bisulfuro de tungsteno
55 partes de sulfuro ferroso + 45 partes de bisulfuro de tungsteno
85 partes de sulfuro ferroso + 15 partes de bisulfuro de molibdeno
75 partes de sulfuro ferroso + 25 partes de bisulfuro de molibdeno
55 partes de sulfuro ferroso + 45 partes de bisulfuro de molibdeno
85 partes de sulfuro ferroso + 15 partes de una mezcla de sulfuro
niqueloso con bisulfuro de
tungsteno
85 partes de sulfuro manganoso + 15 partes de bisulfuro de molibdeno
85 partes de sulfuro manganoso + 15 partes de bisulfuro de tungsteno
75 partes de sulfuro manganoso + 25 partes de bisulfuro de tungsteno
70 partes de sulfuro manganoso + 30 partes de bisulfuro de molibdeno
70 partes de sulfuro de zinc + 30 partes de bisulfuro de tungsteno
70 partes de sulfuro de zinc + 30 partes de bisulfuro de molibdeno
60 partes de sulfuro de zinc + 40 partes de bisulfuro de tungsteno
60 partes de sulfuro de zinc + 40 partes de bisulfuro de molibdeno
80 partes de sulfuro ferroso + 20 partes de sulfuro cobaltoso
80 partes de sulfuro ferroso + 20 partes de sulfuro niqueloso
75 partes de sulfuro ferroso + 25 partes de sulfuro de renio
95 partes de sulfuro ferroso + 5 partes de sulfuro de renio
55-75 partes de sulfuro ferroso + 45-25 partes de sulfuro de vanadio
60 partes de fosfato de cobre
+ fosfato de zinc (propor-
ciones moleculares) + 40 partes de bisulfuro de molibdeno
60 partes de fosfato de cobre
- fosfato de zinc (propor-
ciones moleculares) + 40 partes de bisulfuro de tungsteno
70 partes de fosfato de hierro + 30 partes de molibdato de amonio
60 partes de fosfato de hierro + 40 partes de molibdato de amonio
90 partes de sulfuro ferroso + 10 partes de ácido molibídico



02 9136/9675/9898/9982/9983/9920/10125/10161/10162/10256

70 partes de sulfuro ferroso + 30 partes de ácido túngstico

80 partes de sulfuro ferroso + 20 partes de fosfomolibdato
de amonio.

Una aleación sulfurada de 22.7 partes de tungsteno +
0,5 parte de molibdeno + 1,1 parte de níquel + 1,4 parte
de vanadio + hierro por el resto.

Una aleación sulfurada de 6 hasta 7 partes de cromo +
0,5 parte de molibdeno + hierro por el resto.

A menudo se emplean aquellos de dichos catalizadores
que consisten casi enteramente de una mezcla de los compo-
nentes (a) y (b) en las proporciones indicadas (cataliza-
dor concentrado). Sin embargo, algunas veces será ventajoso
emplear dichos catalizadores soportados por o en mixtura
con portadores de área superficial activa (catalizadores
diluidos), por ejemplo sobre carbón activo, tierra de
blanqueo tal como la tierra llamada "Terrana", tierra de
bataneros, tierra de Florida o tierra diatomácea. Será
ventajoso activar los portadores mediante tratamientos
previos adecuados. Los carbones activos tratados previa-
mente son portadores predilectos en el procedimiento se-
gún el presente invento, en particular los activados por
tratamiento con vapor, por ejemplo coque menudo del ligni-
to tratado con ácido sulfúrico y vapor. Portadores silíceos
tales como las tierras de blanqueo son activados ventajosa-
mente mediante tratamiento con flúoro o fluoruro de hidró-
geno.

Algunas veces también habrá ventaja en tratar los
portadores, antes o después de depositada en ellos la
substancia catalítica, con otros ácidos, por ejemplo ácido
nitríco, ácido fosfórico, ácido bórico y similares, o con



Z 9136/9675/9898/9982/9983/9920/10125/10161/10162/10256

320 gases tales como hidrógeno, compuestos volátiles de azufre exentos de oxígeno, halógenos, óxidos de carbón, fosfuro de hidrógeno y otros parecidos, ventajosamente a temperaturas elevadas y si se quiere bajo presión.

325 El catalizador puede ser depositado en el portador por precipitación, adsorción por el portador desde una solución coloidal preparada previamente o in situ, o por impregnación con una solución y un secamiento subsecuente o por otros medios. Los constituyentes de los componentes (a) y (b) o los rudimentos de ellos pueden depositarse en el portador simultáneamente o uno tras otro. Una conversión química como es la sulfuración puede seguir, si necesario.

Como ejemplos de catalizadores diluidos de acuerdo con el presente invento merecen ser mencionados:

335 80 partes de carbón activo + 12 partes de sulfuro ferroso + 8 partes de bisulfuro de tungsteno.

80 partes de tierra de blanqueo + 16 partes de sulfuro ferroso + 4 partes de ácido crómico.

340 También el catalizador puede contener otros componentes aparte de las proporciones específicas de los componentes (a) y (b). Así pueden emplearse en mezcla con otros catalizadores, por ejemplo metales o compuestos metálicos.

345 Si hay presentes en el catalizador portadores y/u otros constituyentes aparte de los componentes específicos (a) y (b) es deseable que la suma de los pesos de componentes (a) y (b) no sea inferior al 10 por ciento del peso total del catalizador. Por ejemplo, si se emplean sustancias



OZ 9136/9675/9898/9982/9983/9920/10125/10161/10162/10256

portadores, estas son usualmente contenidas en el catalizador en proporciones que varían entre 20 y 90 por ciento en peso, de preferencia entre 40 y 85 por ciento, digamos entre 50 y 80 por ciento. En catalizadores empleados de acuerdo con el presente invento y que contienen además de los componentes (a) y (b) también otros constituyentes o substancias portadoras, la cantidad del componente (b) deberá preferiblemente no ser inferior a 0,5 por ciento en peso del catalizador total.

Metaloides como el azufre o los halógenos, por ejemplo yodo, bromo o cloro o compuestos de ellos, por ejemplo los hidruros o compuestos de amonio o carbón con estos metaloides, pueden emplearse si se desea y según el caso, en proporciones convenientes escogidas al tenor de los fines perseguidos, en combinación con o en mixtura con la referida mezcla de los componentes (a) y (b).

Según los requisitos en el procedimiento en que se emplea, el catalizador puede ser contenido estacionariamente en el espacio de reacción o puede ser dispersado finamente en los materiales por tratar, sea antes, durante o después del calentamiento ó en el curso de la reacción. Las cantidades de catalizador disperso empleadas varían según las exigencias y podrán ascender a 30 por ciento en peso, siendo por ejemplo del orden de 1 a 10 por ciento en peso.

Los catalizadores estacionarios pueden emplearse en la forma de piezas de forma irregular o convenientemente en la forma de terrones modeados. Así es posible utilizar los catalizadores en forma de pequeños tubos, cilindros, bolitas, anillos, estrellas, prismas, tamices, bolas,



OZ 9136/9675/9898/9982/9983/9920/10125/10161/10162/10256

270
terrones carenados o similares. La conformación de la substancia puede ser llevada a cabo por ejemplo por compresión. Dichos catalizadores pueden ser colocados de un modo regular o irregular en el recipiente de reacción y si se quiere ser soportados por tamices o medios de soporte parecidos. El material rugoso o de granulación fina puede tambien ser soportado en tela metálica, rejas o similares.

275
Los catalizadores mixtos de acuerdo con el presente invento pueden también emplearse en la forma de soluciones verdaderas o coloidales en dichos tratamientos térmicos y, si se desea, se pueden impregnar con ellas materiales iniciales carbonáceos sólidos.

280
Una de las características ventajosas más sorprendentes de los catalizadores cuando son empleados en el procedimiento según el presente invento es el alto grado en que resisten a la pérdida de actividad en el tratamiento térmico con hidrógeno o en el craqueo de materiales carbonáceos conteniendo o formando substancias asfálticas o resinosas.

285
Otra ventaja de los catalizadores conformes al presente invento es que, en cuanto se emplean en los tratamientos térmicos para la producción de gasolinas, dichas gasolinas tienen números elevados de octano. De hecho, en varios tratamientos los catalizadores tienen una actividad específica en pro de la formación de hidrocarburos aromáticos o el mantenimiento del carácter aromático de los materiales iniciales.

290
Aparte de esto los catalizadores mixtos según el presente invento son generalmente más baratos que los catali-



OZ 9136/9675/9898/9982/9983/9920/10125/10161/10162/10256

zadores constituidos por el constituyente (b) solo. Además en muchas regiones el constituyente (a) de que el catalizador según el presente invento contiene cantidades predominantes, es más fácilmente disponible que el componente (b) y por eso fué un éxito sorprendente y feliz el ver que al par de este economía se logran resultados substancialmente idénticos o mejores que los que se obtienen trabajando con un catalizador constituido por el componente (b) solo.

Al menos en uno de los aspectos sobrecitados y ordinariamente también en otros aspectos los catalizadores de acuerdo con el presente invento valen más que los catalizadores constituidos por solos el componente (a) o componente (b) o por mezclas de dichos componentes en proporciones distintas de las indicadas aquí.

A continuación describiremos más en detalle ejemplos de tratamiento dentro de los límites del presente invento.

Los tratamientos térmicos especificados en este escrito ordinariamente se llevan a cabo a temperaturas dentro del alcance de 180° a 700°C, digamos de 250° a 650°C, más especialmente entre 300° y 600°C, y la mayoría de dichos tratamientos térmicos son llevados a cabo a una temperatura entre 400° y 500°C.

Para cada tratamiento térmico individual se aplican las presiones convenientes al caso. Así se puede emplear, según el caso, la presión atmosférica o presiones elevadas por ejemplo de 20, 50, 300, 500, 800, 1000 atmósferas o más. En los casos excepcionales en que ofrece ventaja una presión reducida, se empleará ésta.

Los tratamientos térmicos según el presente invento



OZ 9136/9675/9898/9982/9983/9920/10125/10161/10162/10256

con que se obtienen ventajas sobradamente notables son los efectuados con una adición de hidrógeno o de gases conteniendo una cantidad suficiente de hidrógeno libre.

Dichos tratamientos térmicos con hidrógeno o gases que lo contienen usualmente se llevan a cabo a temperaturas entre 250° y 650°C y por regla general entre 380° y 550°C . Las presiones empleadas ordinariamente exceden de 20 atmósferas y por lo general preferiblemente de 50 atmósferas. Sin embargo en algunas reacciones se puede emplear la presión atmosférica o presiones ligeramente encima de la atmosférica, por ejemplo presiones de 10 atmósferas. Entretanto generalmente entran en cuenta presiones de unas 100, 200, 300, 500 y 700 atmósferas y en algunos casos hasta de 1000 atmósferas.

La cantidad de hidrógeno mantenida en el espacio de reacción y las partes calientes conectadas con él, si las hay, varían grandemente con la naturaleza particular de los materiales iniciales que se han tratado o según el resultado perseguido. En general se pueden utilizar 500, 600, 1000, 2000 metros cúbicos o más de hidrógeno, medidos bajo condiciones normales de temperatura y presión, por tonelada de material carbonáceo tratado. La cantidad menor de hidrógeno empleada por tonelada de material carbonáceo será de unos 100 metros cúbicos de hidrógeno y se podrán utilizar cantidades hasta de unos 3000, 4000, 6000 ó 8000 metros cúbicos o más en muchos casos. Las condiciones óptimas para uso en cada caso particular son conocidas a los entendidos en el arte.

Puede ser ventajoso operar introduciendo continuamente



en el recipiente de reacción material carbonáceo fresco y remover de él continuamente los productos. Si se desea, se pueden usar varios recipientes de reacción en que pueden mantenerse, si necesario, diferentes condiciones de temperatura y/o de presión y en que se pueden emplear también diferentes catalizadores. Los productos de reacción suficientemente convertidos pueden removerse tras cualquiera de los recipientes de reacción. Se puede restituir a la circulación o tratar en un recipiente ulterior de reacción los materiales que no han sufrido una reacción suficiente, por ejemplo, las substancias que tienen un punto de ebullición superior al de la gasolina pueden restituirse al ciclo en la hidrogenación destructiva del aceite medio.

Los gases hidrogenadores para uso en la reacción pueden consistir de hidrógeno solo o de mezclas conteniendo hidrógeno, por ejemplo, una mezcla de hidrógeno con nitrógeno, o gas de agua, o de hidrógeno mezclado con bióxido de carbono, gas sulfhídrico, vapor de agua o metano u otros hidrocarburos en proporciones adecuadas o convenientes. Los gases se usan ventajosamente en un ciclo y su composición puede ser regulada como se desea.

Las cantidades pasadas ordinariamente ascienden a 0,2 y 1,5 kilogramo por litro de espacio de reacción y por hora, pero será posible también aplicar otras velocidades de paso según sea el caso.

Se obtienen ventajas considerables de acuerdo con el presente invento en la hidrogenación destructiva de materiales carbonáceos tales como carbón de muchas variedades, inclusive la hulla y el lignito, otros materiales carbonáceos



Oz 9136/9675/9898/9982/9983/9920/10125/10161/10162/10256

sólidos tales como turba, esquisto y madera, pero más particularmente en la hidrogenación destructiva de materiales carbonáceos líquidos o fundibles, tales como aceites minerales, alquitranes y los productos de la destilación, conversión y extracción de tales materiales carbonáceos sólidos, líquidos o fundibles. Dicha hidrogenación destructiva puede servir para producir hidrocarburos de todas clases tales como combustibles para motores y en particular combustibles anti-detonantes para motores, naftas solventes, aceites medios, kerosina, aceites Diesel, aceites combustibles y lubricantes, y contingentemente productos accesorios tales como fenoles.

Otro procedimiento al que puede aplicarse el presente invento es el craqueo, por ejemplo el craqueo de aceites medios, aceites de gas o aceites pesados. Los catalizadores pueden estar finamente dispersos en el material inicial o pueden estar contenidos estacionariamente en el espacio de craqueo. Se pueden introducir gases por ejemplo como medios calantadores o agentes protectores.

Estos gases craqueados pueden ser llevados de nuevo en el espacio de reacción a movimiento circular, añadiéndoles gas natural caliente ó gas de refinería ó vapor. La adición de pequeñas cantidades de hidrógeno es también ventajosa. Las presiones empleadas pueden ser sustancialmente atmosféricas o del orden de 20, 50, 70, 100 atmósferas o más.

El presente invento es especialmente conveniente para la producción de hidrocarburos valiosos con el tratamiento térmico, sobre todo con hidrógeno, por ejemplo, hidrogenación destructiva o craqueo de materiales carbonáceos que contienen



Z 9136/9675/9898/9982/9983/9920/10125/10161/10162/10256

asfalto, tales como los productos de la extracción a presión del carbón o de la turba, además alquitranes, aceites brutos a base de asfalto y también residuos ricos en asfalto obtenidos por craqueo o por hidrogenación bajo presión. Hasta ahora en el tratamiento térmico, y hasta con hidrógeno, de asfalto o de sustancias que contienen más de 5 por ciento de asfalto, sobre todo operando con catalizadores contenidos estacionariamente en la vasija de reacción ocurrían a menudo perturbaciones, por ejemplo, sedimentos en el catalizador o congestiones en la vasija de reacción o tubería. Tanto que en estos casos la operación continua en el tratamiento térmico de tales materiales iniciales era cuestión de gran dificultad. Con aplicación de los catalizadores mezclados de acuerdo con la presente invención se hace posible la operación suave y continua. Con tales materiales iniciales asfálticos al utilizarlos con hidrógeno o gases conteniendo hidrógeno, presiones de más de 300 atmósferas, por ejemplo, 400 a 800 atmósferas, y, si sea deseable hasta 1000 atmósferas o más, pueden ser ventajosamente empleados. En los dichos tratamientos se mantienen con preferencia temperaturas de más de 430° centígrados particularmente entre 450° y 550° centígrados, por ejemplo, entre 475° y 500° centígrados mientras es empleada una gran cantidad de material pasado para evitar desintegración esencial. Estos tratamientos térmicos de materiales iniciales conteniendo asfalto son ventajosamente llevados a cabo por etapas. En tales operaciones de múltiples etapas sería también conveniente el operar con tales materiales iniciales



OZ 9136/9675/9898/9982/9983/9920/10125/10161/10162/10256

bajo tales condiciones que en la primera etapa de tratamiento termal se obtenga un producto que contenga de 35 a 60 por ciento de aceites hidrocarburos hirviendo a menos de 325° centígrados en dependencia del contenido de asfalto del material inicial; las siguientes conversiones pueden ser llevadas a cabo empleando de nuevo las sustancias hirviendo a más de 325° centígrados o por tratamiento en una o varias etapas siguientes de operación. Por lo tanto se puede emplear, si sea necesario, temperaturas y presiones más altas. Como mezclas catalíticas para el tratamiento termico de los materiales iniciales ricos en asfalto o los que producen asfalto son particularmente convenientes cuyos dos componentes, el hidrogenador más suave (a) como tambien el hidrogenador más enérgico (b) son un sulfuro o tiosal de dichos metales, o en cuya mezcla el componente (a) consiste en uno o más sulfuros metálicos en cambio el componente (b) es en la forma de uno o más óxidos metálicos. Operando materiales iniciales que contienen asfalto la actividad de estos catalizadores no está disminuida o solamente disminuida en un grado muy pequeño por las sustancias resinosas o asfálticas de alto peso molecular y además la formación de gases es muy pequeña con estos catalizadores, y por consiguiente el rendimiento de los productos valiosos incluyendo los combustibles antidetonantes con un gran contenido de hidrocarburos aromáticos a un bajo punto de ebullición, es alto. En el tratamiento termico con hidrógeno o con el craqueo de materiales iniciales muy ricos en asfalto la proporción del componente hidrogenador enérgico (b) no debe ser inferior a 10 partes contra 90 en peso del componente hidro-



02 9136/9675/9898/9982/9983/9920/10125/10161/10162/10256

genador suave (a).

En la producción de sustancias a bajo punto de ebullición de los productos de extracción de carbón por hidrogenación destructiva con catalizadores de acuerdo con la presente invención parte de los productos no-vaporosos saliendo de la vasija de reacción puede ser mezclada a una nueva cantidad de material inicial a tratar y del resto se puede obtener un buen aceite combustible removiendo los constituyentes sólidos. Se añade al aceite combustible, con preferencia, los constituyentes de los productos que salen en forma vaporosa teniendo un punto de ebullición más alto que la gasolina

La presente invención es particularmente ventajosa para la producción de combustibles no-detonantes o anti-detonantes para motor o de mezclas de hidrocarburos ricos en hidrocarburos aromáticos por tratamiento térmico de materiales carbonáceos.

Estos singularmente buenos resultados se obtienen con los dichos catalizadores en el caso de que se emplean en la hidrogenación destructiva aromatizadora de los aceites hidrocarburos, por ejemplo aceites medios o gasolinas detonantes; también en la producción de no-detonantes por reformación, los catalizadores según la presente invención encuentran un amplio campo de aplicación.

Las valiosas cualidades de los catalizadores según el presente invento resaltan cuando se emplean en tratamientos de deshidrogenación. Entran en cuenta en primer lugar las gasolinas o fracciones de ellas como materiales iniciales para deshidrogenación, pero también fracciones de un punto



*Z 9136/9675/9898/9932/9933/9920/10135/10161/10162/10256

601
de ebullición más alto de aceites minerales, alquitranes o
productos de extracción a presión o hidrogenación destructiva
de carbón como, por ejemplo, aceites medios o aceites pesados
o similares. También en la deshidrogenación de hidrocarburos
hidrocromáticos, por ejemplo, hidrotoluenos, hidronaftalenos
o compuestos cíclicos superiores hidrogenados, como los
610 que se pueden obtener por hidrogenación bajo condiciones
adecuadas de carbón o alquitranes, particularmente de la
hulla, los dichos catalizadores, particularmente en
mezclas de los sulfuros en las proporciones requeridas son
empleados ventajosamente.

620 La dicha deshidrogenación puede ser llevado a cabo en
la fase líquida o gaseosa a temperaturas de 200° a 700° C
y si se desea con presencia de vapor o gases
tales como nitrógeno, bióxido de carbono, pero especialmente
de hidrógeno. Puede llevarse a cabo a presión atmosférica o
reducida, siendo preferible sin embargo, a presión elevada,
por ejemplo a 20, 50, 200 ó más atmósferas. En esta reacción
el catalizador esté o bien contenido estacionariamente en el
espacio de reacción o añadido al material inicial en una
condición finamente dividida.

630 Otra aplicación particularmente ventajosa de la presente
invención es la producción de hidrocarburos aromáticos o
mezclas de hidrocarburo ricos en hidrocarburos aromáticos
por tratamiento a temperaturas elevadas de materiales car-
bonáceos por desalquilación o isomerización preferentemente
añadiendo hidrogeno (hidroformación). En las dichas isomeriza-
ciones los hidrocarburos de cadena recta pueden ser

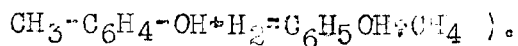


OZ 9136/9675/9898/9982/9983/9920/10125/10161/10162/10256

685
convertidos en hidrocarburos de cadena ramificada. La desalquilación es llevado a cabo del mismo modo que la deshidrogenación descrita anteriormente por lo cual las cadenas laterales son desprendidas de superiores homólogos de benceno o de compuestos alinúcleares. Los dichos catalizadores pueden ser empleados también para desprender los radicales finales o los radicales que se encuentran junto al final de las moléculas de hidrocarburos con cadenas largas y abiertas en cuyo caso hidrógeno puede añadirse con ventaja. Para las dichas desalquilaciones e isomerizaciones los constituyentes del componente (b) son ventajosamente óxidos metálicos. Varias de estas reacciones suceden a menudo simultáneamente.

690
Se ha apreciado ser particularmente ventajoso el emplear como materiales iniciales para la producción de hidrocarburos aromáticos de bajo punto de ebullición o de gasolinas no-detonantes de acuerdo con la presente invención los constituyentes pobres en hidrógeno obtenidos por la separación de una mezcla de componentes ricos en hidrógeno y componentes pobres en hidrógeno con ayuda de solventes selectivos, tales como bioxido de azufre, anilina, hidrocarburos liquidados u otros muchos.

La presente invención es también útil para otras reacciones tales como la conversión con gases hidrogenadores de cresol a fenol (en cuyo caso la reacción esencial procede de acuerdo con el siguiente tipo de reacción:-



695
Otra aplicación ventajosa del presente invento es la reducción de fenoles a hidrocarburos aromáticos correspon-



0Z 9136/9675/9898/9982/9983/9920/10161/10162/10125/10256

dientes.

Para la reducción de los grupos hidroxiles de fenoles los materiales iniciales, por ejemplo, cresol bruto o fracciones de alquitran que contienen fenol son pasados sobre los dichos catalizadores, en particular sulfuros, preferentemente en la fase gaseosa juntamente con hidrógeno bajo una presión de 20 atmósferas o más, preferentemente de 100 a 200 atmósferas y más, a temperaturas de 350° a 500° centígrados o algunas veces más altas, generalmente de 400° a 475° centígrados. De este modo se obtienen aceites neutros, que contienen de 70 a 90 por ciento de hidrocarburos aromáticos como benceno o tolueno. Del mismo modo se pueden obtener hidrocarburos de compuestos orgánicos de azufre, nitrógeno o halógeno.

Se puede aprovechar en el mismo procedimiento las diferentes propiedades específicas de catalizador concentrado aplicado según la presente invención, y de catalizador mixto en las proporciones especificadas, en un soporte disociando los materiales iniciales en presencia de las dichas mezclas catalíticas en soportes y llevando cabo antes o después de esta disociación un tratamiento térmico, según el caso bien sea de los materiales iniciales o de los productos en presencia de las dichas mezclas catalíticas sin soportes.

Además las ventajas de operar con soportes, es decir el alcance de una disociación de alto grado a sustancias al bajo punto de ebullición, van unidas a las ventajas de operar sin soportes las cuales consisten en una remoción prácticamente total de los fenoles.

Los productos obtenidos en la etapa de disociación del dicho procedimiento de múltiples etapas pueden ser liberados



690
695
antes del consecutivo tratamiento de hidrocarburos con el punto de ebullición de gasolina. En el caso en que el tratamiento o sin soporte sea la segunda etapa del procedimiento, es ventajoso quitar de los productos de la primera etapa antes de continuar el tratamiento de los mismos solamente los constituyentes hirviendo a temperatura más baja de 160° o 180° centígrados tal como sea necesario, con objeto de conseguir una reducción de todos los fenoles que están contenidos, en aceites ligeros hirviendo a una temperatura superior a dichas temperaturas.

700
705
710
Los aceites no convertidos en gasolina en la segunda etapa pueden ser introducidos de nuevo para otra disociación, es decir bien sea en la primera o en la segunda etapa. Generalmente una nueva introducción en la etapa, en la cual son utilizados los soportes, es más ventajosa porque los aceites llevados de nuevo a movimiento circular ya están libres de fenol y son más intensamente disociados en esta etapa. Las dos clases de catalizadores pueden, si se desea, colocarse estacionariamente una tras otra en la misma vasija de reacción. La disociación en las dos etapas es mejor realizarla en presencia de hidrógeno y con mayor ventaja bajo presiones elevadas, por ejemplo, 20, 50, 300 atmósferas o más, y a temperaturas entre 350° y 600° centígrados, especialmente entre 400° y 550° centígrados. Presión, temperatura y la cantidad de material pasado pueden ser las mismas o variar en las dos etapas.

715
En muchos casos es preferible someter los materiales iniciales antes del tratamiento de acuerdo con la presente invención, es decir antes de la primera etapa, a la que se hace referencia en el párrafo anterior a una hidrogenación preliminar en presencia de un catalizador hidrogenador energético, por ejemplo,



OZ 9136/9675/9398/9982/9983/9920/10161/10162/10125/10256

280
disulfuro de tungsteno solo, por ejemplo, para quitar broléfina-
nos, asfaltos o similares. En este caso es ventajoso utili-
zar una vasija más pequeña de reacción que en las reacciones
esenciales subsiguientes. La temperatura en la hidrogenación
preliminar se mantiene generalmente más baja, por ejemplo, al-
rededor de 200° y 350° centígrados.

280
De este modo se obtiene una gran cantidad de gasolina
rica en hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolu-
eno, etil-benceno, xileno y homólogos superiores. Estos pueden
obtenerse de la mezcla, convenientemente después de su enri-
quecimiento por destilación fraccional, con ayuda de solven-
tes selectivos o por destilación azeotrópica. Para estas se-
paraciones los hidrocarburos liquidados gaseosos bajo condicio-
nes normales, como por ejemplo, etano o propano, pueden ser
mezclados con solvente selectivos o bien los hidrocarburos
aromáticos pueden extraerse primero con solventes selectivos
y entonces la solución puede ser tratada con hidrocarburos
liquidados gaseosos en condiciones normales para la siguiente
rectificación.

280
La presente invención es también muy útil para la refi-
nadura por tratamiento con hidrógeno de hidrocarburos líquidos
impuros o fundibles. Tal refinadura puede también con-
sistir en la conversión por hidrogenación de constituyentes
que forman gomas o resinas o incluir esta conversión. Estos
procedimientos se llaman muchas veces "hidrorefinación"

280
Dicha hidrorefinación es habitualmente ejecutada a tempera-
turas entre 300° y 500° C y muchas veces con una
presión alta de hidrógeno bajo condiciones de que no haya
disociación sustancial.



Como materiales iniciales para la hidrorrefinación se pueden emplear aceites lubricantes brutos o fracciones contenientes de estos o otras mezclas que contengan oxígeno, nitrógeno o compuestos de azufre o compuestos no-saturados teniendo tendencia a polimerizar para formar resinas, tales como gasolina bruta, por ejemplo, gasolina craqueada o obtenida por carbonización a temperatura baja, además benceno bruto, aceites minerales, alquitranes y aceite medios o aceites pesados obtenidos de ellos, luego cera bruta de parafina, cera bruta de montan, aceite lubricante usado, nafteno bruto y otros hidrocarburos polinúcleares brutos o impuros. En general los materiales iniciales deben ser libres de asfalto o pobres en asfalto; como regla no deben contener más de cinco por ciento de asfalto.

En la hidrogenación refinadora según el presente invento los materiales iniciales son pasados juntos con hidrógeno generalmente bajo una presión de más de 50 atmósferas, por ejemplo de 150 a 600 atmósferas o más, por ejemplo 1000 atmósferas, a una temperatura de, por ejemplo, 300° hasta 450° C, por el catalizador según el presente invento con lo cual las condiciones y particularmente las cantidades del material pasado son medidas de tal modo que prácticamente desintegración de la molécula no tiene lugar o solamente con insignificancia. En algunos casos, por ejemplo en la hidrorrefinación de benceno bruto se pueden emplear presiones inferiores, por ejemplo, presiones del orden de 40 atmósferas.



Puede ser bajada la curva del punto de ebullición del producto comparado con el del material inicial sin embargo, en algunos casos, por ejemplo si se presentan fenoles como impureza, en este caso estos se reducen a los hidrocarburos aromáticos correspondientes. Cuando se refinan productos a punto de ebullición superior, tales como aceites lubricantes y similares, usualmente una disociación ligera no se puede evitar. Sin embargo hay que tener cuidado que las condiciones de reacción se elijan de tal modo que la formación de productos de punto de ebullición inferior sea menor de 20 por ciento, particularmente la formación de productos hirviendo bajo 325° C.

Habitualmente en la hidrogenación refinadora el catalizador es contenido estacionariamente en la vasija de reacción. Sin embargo puede ser añadido en un estado dividido finamente y en concentraciones considerables, por ejemplo en cantidades de más de 5 por ciento en peso del material inicial.

Empleando materiales iniciales de alto punto de ebullición o de gran carga de asfalto, es conveniente de vez en cuando añadir diluyentes tales como compuestos polinucleares hidrogenados, por ejemplo tetra- o decahidronaftaleno, aceites medios breados y similares.

La hidrorefinación con catalizadores según el presente invento se puede emplear con ventaja particular como un tratamiento preliminar que precede un craqueo o una hidrogenación destructiva, por ejemplo, con catalizadores según el presente invento o con otros catalizadores, por



ejemplo bisulfuro de tungsteno en Terrana, y desde entonces el rendimiento de los productos líquidos obtenidos en la conversión propia ha aumentado, el rendimiento de los productos gaseosos ha disminuido y la corrupción del catalizador ha sido evitada. Así, gasolinas que han sido tratadas previamente por hidrorefinación con catalizadores según el presente invento son materiales ideales de valor para el así-llamado tratamiento de reformación, es decir, un tratamiento en el cual su número octano está mejorado calentando a temperaturas altas, o para hidrogenación destructiva aromatizante. Aceites medios hidrorefinados valen para la conversión en gasolinas y aceites pesados hidrorefinados son útiles para la producción de aceites lubricantes y/o para conversión por craqueo o por hidrogenación destructiva en aceites medios o gasolinas.

Operando aceites medios, hidrorefinados según el presente invento, por ejemplo aceites medios obtenidos por hidrogenación de carbón, se ha probado ventajosamente de operar estos a cerca de 420° hasta 440° C. en la cantidad de 35 hasta 45 por ciento, a gasolina y disociar los productos de reacción de punto superior de ebullición que gasolinas, ventajosamente en la presencia de los catalizadores según el presente invento en sopertes, a gasolina.

La presente invención es también muy útil para mejorar o para producir hidroformando hidrocarburos de punto superior de ebullición, tales como aceites lubricantes.

La presente invención puede emplearse también en el tratamiento térmico de hidrocarburos ricos en hidrógeno con



hidrocarburos o sustancias bituminosas sobres en hidrógeno, por ejemplo en la conversión de combustibles detonantes para motor en combustibles anti-detonantes es decir gasolinas obtenidas por conversión de óxidos de carbón con hidrógeno, si se desea, con una presión mas o menos atmosférica con pequeñas cantidades de alquitrán, extractos obtenidos a presión o similares.

Los catalizadores segun el presente invento pueden emplearse en la extracción a presión de carbón con hidrógeno, ordinariamente en pequeñas proporciones, o sin hidrógeno.

Los catalizadores pueden emplearse tambien en el tratamiento térmico de materiales carbonáceos, tales como aceites hidrocarbureados, con hidrocarburos gaseosos, tales como butano, propano y similares.

Tambien se pueden emplear los catalizadores para la producción de valiosos productos hidrocarburos de materiales carbonáceos destilables líquidos, semi-sólidos o fusibles que contienen sustancias asfálticas, en la cual dichos materiales iniciales, de preferencia aquellos que no han sufrido un tratamiento térmico por encima de 800° C. en particular productos de una destilación destructiva de materiales sólidos carbonáceos, son tratados en la fase líquida con gases hidrogenadores en contacto con dichos catalizadores en una concentración alta con una cantidad de material pasado entre 0,2 y 1,5 kilógramos por hora por litro de espacio de reacción bajo una presión de al menos 50 atmósferas y a una temperatura entre 370° y 420° C., con preferencia debajo de 400° C., y sobre todo cuando se opera con catalizadores

OZ 9136/9675/9898/9982/9983/9920/10125/10161/10162/10256



de hidrogenación energética durante una parte sustancial del tratamiento no encima de 380° C., preferiblemente entre 300° y 380° C., las dichas condiciones estando coordinadas de manera que el contenido de las sustancias asfálticas, en particular asfaltos, ha sido reducido en operación continua con un mínimo de 90 por ciento, y menos de 5 por ciento, convenientemente menos de 2.5 por ciento de hidrocarburos gaseosos calculados como carbón en carbón del material inicial y menos de 20 por ciento de productos hirviendo debajo de 350° C. están formados de nuevo por lo cual las condiciones de reacción se pueden hacer más rigurosas.



Los siguientes Ejemplos ilustrarán también como puede llevar a cabo la presente invención aunque debe entenderse que ésta no se limita a los indicados Ejemplos. Las proporciones porcentuales se entienden en peso, si no se dice otra cosa.

Ejemplo 1.

Un aceite medio que hierve entre 200° y 325°C, obtenido por hidrogenación destructiva de hulla, se hace pasar a 495°C junto con hidrógeno bajo una presión de 250 atmósferas sobre un catalizador constituido por una mezcla íntima de 90 partes de sulfuro ferroso (FeS) y 10 partes de bisulfuro de tungsteno. La cantidad pasada es de 0,5 kilogramo por litro de espacio de reacción y por hora.

Así se obtiene un producto conteniendo, además de 40 por ciento de gasolina, 60 por ciento de aceite medio. Este se vuelve a introducir nuevamente en el recipiente de reacción. La gasolina está exenta de fenoles y de azufre, tiene un número de octano de 89 y es un excelente combustible para motores estable en la detonación, que puede también utilizarse para mejorar otras gasolinas. Sometiendo esta gasolina a destilación se puede obtener 12 % de tolueno.

Ejemplo 2.

Un aceite medio que se ha obtenido por hidrogenación destructiva del lignito proveniente de la Alemania Central se hace pasar junto con hidrógeno a 500°C y bajo una presión de 220 atmósferas sobre un catalizador que consiste de una mezcla íntima de 85 partes de sulfuro manganoso (MnS) y 15 partes de bisulfuro de molibdeno. La cantidad pasada es de 0,5 kilogramo por litro de espacio catalizador y por hora.



El producto así obtenido contiene 50 por ciento de gasolina que tiene un número de octano de 75 y que, entre otros, es conveniente para motores de aviación de alta compresión.

Ejemplo 3.

Benceno crudo pesado se hace pasar primeramente en vista de su refinado sobre bisulfuro de tungsteno prensado en piezas, a 200°C bajo una presión de 200 atmósferas, junto con hidrógeno, y después a 490°C sobre un catalizador consistiendo de una mezcla íntima de 90 partes de sulfuro ferroso y 10 partes de bisulfuro de tungsteno. La cantidad pasada es de 0,75 kilogramo por litro de espacio catalizador y por hora.

Así se obtiene un producto con 60 por ciento de constituyentes hiervientes hasta 185°C, que contienen 5 por ciento de benceno, 15 por ciento de tolueno y 15 por ciento de xileno. El remanente consiste de hidrocarburos aromáticos de punto más alto de ebullición, que son muy apropiados como solventes de barnices o como agentes anti-detonantes para gasolinas.

Ejemplo 4.

Sobre un catalizador colocado estacionariamente en el recipiente de reacción y consistiendo de una mezcla íntima de 85 partes de sulfuro ferroso, de 15 partes de ácido molibdicó, se hace pasar un aceite medio obtenido por hidrogenación destructiva de hulla, bajo una presión de unas 200 atmósferas junto con hidrógeno a 500°C. Se obtiene un producto que consiste hasta una proporción de 37 por ciento de gasolina, cuya mitad más o menos consiste de hidrocar-



buros aromáticos y que tiene un número de octano de 86. El aceite medio no convertido se vuelve a introducir nuevamente en el recipiente de reacción.

Ejemplo 5.

950
Un aceite medio que hierve entre 200° y 325°C y que se ha obtenido por hidrogenación destructiva de hulla se calienta en un serpentín, se hidrogena preliminarmente en un recipiente de alta presión a 240°C bajo una presión de 250 atmósferas en presencia de bisulfuro de tungsteno y se somete a una hidrogenación destructiva disociadora en un recipiente de reacción, cuyo volumen interior es cuatro veces aquel del primer recipiente de alta presión, a unos 502°C bajo la misma presión que la empleada en la hidrogenación preliminar. Se usa un catalizador en la segunda operación que consiste de 80 partes de carbón activo que se ha activado otra vez por un tratamiento con vapor a 800°C y que soporta una mezcla íntima de 12 partes de sulfuro ferroso y 8 partes de bisulfuro de tungsteno. La cantidad pasada es de 0,5 kilogramo de aceite medio por litro de espacio catalizador y por hora.

940
960
Se obtiene un producto consistiendo de 60 por ciento de gasolina (punto final de destilación 200°C) y de 40 por ciento de aceite medio. Hay posibilidad de separar de la gasolina 8,5 por ciento de benceno y 11,0 por ciento de tolueno.

Ejemplo 6.

85 partes de sulfuro ferroso se mezclan íntimamente con 15 partes de bisulfuro de tungsteno y se moldean por compresión en bolitas. Cuando se hace pasar los vapores



de un cresol crudo proveniente de una hulla sobre este catalizador a 450°C bajo una presión de hidrógeno de 200 atmósferas, se obtiene un producto que consiste hasta una proporción de 99 por ciento de aceite neutro. Este aceite neutro contiene 66 por ciento de hidrocarburos aromáticos, principalmente tolueno. En vez de dicho catalizador se puede emplear también una mezcla íntima de sulfuro de hierro y de bisulfuro de tungsteno que se ha obtenido sometiendo una mezcla de 87 partes de óxido de hierro y 13 partes de bisulfuro de tungsteno a un tratamiento con gas sulfhídrico a 400°C.

En la tabla a continuación se comparan los resultados obtenidos por este método de operación (4) con los obtenidos bajo condiciones por lo demás iguales, pero

- 1) con bisulfuro de tungsteno solo,
- 2) con sulfuro ferroso solo, y
- 3) con una mezcla de 85 por ciento de bisulfuro de tungsteno y 15 por ciento de sulfuro ferroso.

Catalizador	WS ₂	FeS	85 % de WS ₂ 15 % de FeS	15 % de WS ₂ 85 % de FeS
Porcentaje de aceite neutro)	100	86	98	99
Contenido del aceite neutro en hidrocarburos aromáticos	3	27	5	66

Por esta compilación se hace evidente la acción específica notablemente enérgica de la nueva mezcla catalítica en pro de la formación de hidrocarburos aromáticos.

Ejemplo 7.

Oxido de hierro se mezcla íntimamente con 1 por ciento



de tungsteno metálico y la mezcla es convertida en sulfuros pasando sobre este gas sulfhídrico a 380°C . Mediante la aplicación de este catalizador en el tratamiento de cresol crudo, derivado de la hulla, bajo las mismas condiciones como en el Ejemplo 6 se obtiene un producto con 97 por ciento de aceite neutro que contiene 50 por ciento de hidrocarburos aromáticos. Si se emplea sulfuro ferroso obtenido sulfurando óxido de hierro sin adición de tungsteno, se obtiene un producto, el aceite neutro contenido en el cual tiene solamente 27 por ciento de hidrocarburos aromáticos.

Ejemplo 8.

Un acero especial conteniendo 22,7 por ciento de tungsteno, 0,5 por ciento de molibdeno, 1,1 por ciento de níquel y 1,4 por ciento de vanadio es convertido en virutas finas y tratado con gas sulfhídrico a 450°C . Xilenciosos crudos, derivados de un producto de licuefacción de la hulla, son pasados sobre el catalizador de sulfuros formado, junto con hidrógeno, bajo una presión de 200 atmósferas y a 450°C . El producto final consiste en una proporción de 90 por ciento de aceites neutros que contienen 65 por ciento de hidrocarburos aromáticos.

Ejemplo 9.

Un catalizador constituido por 80 partes de sulfuro ferroso y 20 partes de ácido tungstico, contenido estacionariamente en un tubo de alta presión, es calentado hasta 490°C . Si los vapores de cresol crudo son pasados sobre este catalizador junto con hidrógeno y bajo una presión de 250 atmósferas, se obtiene un producto que consiste en pro-

OZ 9136/9675/9898/9982/9983/9920/10125/10161/10162/10256



1010
porción de 95 por ciento de aceite neutro, que contiene 60 por ciento de hidrocarburos aromáticos.

Ejemplo 10.

1015
1020
1025
1030
Un aceite medio que hierve entre 200° y 325° C. y ha sido obtenido por hidrogenación destructiva de hulla, se calienta en un serpentín, se hidrogena preliminarmente a 250° C. bajo una presión de 260 atmósferas en presencia de bisulfuro de tungsteno y se somete a una hidrogenación destructiva disociadora en un recipiente de reacción, cuyo volumen es de cuatro veces aquel del primer recipiente, a 502° C. bajo una presión idéntica a la empleada en la hidrogenación preliminar. En dicha hidrogenación destructiva se emplea como catalizador una mezcla íntima de 80 partes de sulfuro ferroso y 20 partes de bisulfuro de tungsteno. El producto así obtenido contiene 30 por ciento de gasolina (punto final de destilación 200° C.). Esta se aparta por destilación y el aceite remanente se somete a una hidrogenación destructiva en un segundo recipiente de reacción a 505° C. bajo una presión de 260 atmósferas. En este último tratamiento se emplea un catalizador que consiste de 80 partes de carbón activo preparado mediante tratamiento de coque menudo del lignito con vapor de agua a 800° C. y que soporta una mezcla íntima de 12 partes de sulfuro ferroso y 8 partes de sulfuro de molibdeno.

1035
El producto obtenido contiene 56 por ciento de gasolina (punto final de destilación 200° C.). El aceite medio no convertido se vuelve a introducir nuevamente en la segunda fase de hidrogenación destructiva.

Se combinan las gasolinas obtenidas en ambas fases y



se extraen los hidrocarburos aromáticos con una mezcla de bióxido de sulfuro líquido y de propano a 80°C debajo de cero. Los hidrocarburos aromáticos así obtenidos son fraccionados por destilación, obteniéndose así 8 partes de benceno y 11 partes de tolueno a partir de 100 partes de la mezcla de gasolinas.

Ejemplo 11.

Un aceite medio que hierve entre 200° y 325°C y que ha sido obtenido por hidrogenación destructiva de hulla, se calienta previamente en un serpentín y se somete a una hidrogenación preliminar en un recipiente de alta presión en presencia de bisulfuro de tungsteno a 225°C y bajo una presión de hidrógeno de 250 atmósferas. En seguida los productos pasan a un segundo recipiente de alta presión, donde son tratados a 505°C con hidrógeno a 250 atmósferas. El segundo recipiente contiene un catalizador estacionario que consiste de 80 partes de un carbón activo preparado por activación con vapor a 800°C , 12 partes de sulfuro ferroso y 8 partes de bisulfuro de tungsteno. Los constituyentes hirvientes hasta 170°C , que están prácticamente libres de fenoles, se separan por destilación del producto obtenido. El remanente se somete a una hidrogenación destructiva en una segunda fase en presencia de un catalizador que consiste de una mezcla íntima de 80 partes de sulfuro de hierro y 20 partes de bisulfuro de tungsteno, a 505°C bajo una presión de hidrógeno de 250 atmósferas. Así se realiza una disociación adicional resultando en gasolina y una reducción prácticamente perfecta de los fenoles. La gasolina se separa por destilación y el aceite



medio se vuelve a introducir nuevamente en la primera fase.

Las fracciones de gasolina obtenidas en ambas fases se combinan y se extraen de ellas los hidrocarburos aromáticos con la ayuda de una mezcla de bióxido de azufre líquido y propano a 80 centígrados debajo de cero. Los hidrocarburos así obtenidos son fraccionados por destilación fraccionada y de este modo se obtienen a partir de 100 partes de la mezcla de gasolinas 8 partes de benceno y 11 partes de tolueno.

Ejemplo 12.

Un aceite medio obtenido por hidrogenación destructiva del lignito se calienta junto con hidrógeno bajo una presión de 250 atmósferas en un precalentador alimentado con gas hasta 510°C y después se introduce por debajo en un recipiente vertical de reacción parecido a una torre. Este es llenado en proporción de 80 por ciento con un catalizador consistiendo de 80 partes de sulfuro ferroso y de 20 partes de bisulfuro de molibdeno. Los 20 por ciento de espacio de reacción remanentes en la parte superior del recipiente son llenados con una mezcla catalizadora consistiendo de 80 partes de tierra de blanqueo activada como portador y de 12 partes de sulfuro ferroso ^{de} y 8 partes de sulfuro de tungsteno. De esta manera se obtiene un producto de reacción que hasta proporción de 52 por ciento comprende hidrocarburos que hierven hasta 180°C.

Los constituyentes del producto de reacción que hierven encima de 180° o 200°C, según se desee, vuelven a introducirse nuevamente en el recipiente de reacción junto con material inicial fresco. Se obtienen mezclas



conteniendo benceno, tolueno y xileno, que pueden emplearse como combustibles para motores estables en la detonación desde los cuales pueden separarse benceno y homólogos del benceno como tales.

Ejemplo 13.

Un residuo del craqueo de aceite mineral, el cual residuo hierve encima de 325°C y que contiene 12 por ciento de asfalto, se hace pasar junto con hidrógeno bajo una presión de 600 atmósferas a 485°C sobre un catalizador consistiendo de 90 por ciento de sulfuro ferroso y 10 por ciento de bisulfuro de tungsteno. Se obtiene un producto que contiene 12 por ciento de gasolina estable en la detonación, 33 por ciento de aceite Diesel que tiene un número de ceteno de 50 y un punto de solidificación de 20° centígrados debajo de cero. Los constituyentes que hierven encima de 325°C y que contienen menos de 1 por ciento de asfalto, vuelven a introducirse nuevamente en el recipiente de reacción junto con material inicial fresco.

Ejemplo 14

Un aceite medio que hierve entre 200° a 320°C , que contiene 23 por ciento de fenoles y que ha sido obtenido en la hidrogenación destructiva de hulla, se hace pasar junto con hidrógeno bajo una presión de 250 atmósferas y a una temperatura de 440°C sobre un catalizador constituido por una mezcla íntima de 80 partes de sulfuro ferroso y 20 partes de bisulfuro de tungsteno. Se obtiene 27 por ciento de gasolina (obtenida principalmente por reducción de los fenoles) que tiene un número de octano de 73. El aceite medio prácticamente exento de fenoles se hace pasar



junto con hidrógeno bajo una presión de 250 atmósferas y a una temperatura de 407°C sobre un catalizador consistido por 10 por ciento de bisulfuro de tungsteno depositado en tierra de blanqueo llamada "Terrana", la cual ha sido tratado previamente con ácido fluorhídrico. Se obtiene 70 por ciento de gasolina con un número de octano de 80. Las gasolinas obtenidas en ambas fases se mezclan mutuamente, lo cual produce una gasolina con un número de octano de 77.

Ejemplo 15.

Un alquitrán conteniendo 50 por ciento de constituyentes que hierven hasta 325°C y obtenido en la carbonización a baja temperatura de lignito de la Alemania Central se hace pasar junto con hidrógeno bajo una presión de 600 atmósferas sobre un catalizador constituido por una mezcla íntima de 80 por ciento de sulfuro ferroso y 20 por ciento de bisulfuro de tungsteno y colocado estacionariamente en el espacio de reacción, siendo la temperatura de 400°C en el punto de entrada del recipiente de reacción y de 430°C en el punto donde salen los productos de reacción. Se obtiene un producto consistiendo de 65 por ciento de constituyentes hirvientes hasta 325°C, 20 por ciento de cera de parafina pura y 15 por ciento de un aceite lubricante con un índice de viscosidad de 50.

Ejemplo 16.

Un aceite medio que se ha obtenido por hidrogenación en la fase líquida bajo presión de un residuo de craqueo de petróleo del Irak se hidrofina pasándolo junto con hidrógeno bajo una presión de 250 atmósferas y a 350°C sobre un catalizador constituido por 80 por ciento de sulfuro



ferroso y 20 por ciento de bisulfuro de tungsteno con un gasto tal que substancialmente no se forme gasolina. El aceite medio así tratado se hace pasar luego a 415°C sobre un catalizador conteniendo 10 por ciento de bisulfuro de tungsteno depositado en tierra de blanqueo llamada Terrana que ha sido tratada previamente con ácido fluorhídrico. La gasolina así obtenida tiene un número octano de 69,5. El aceite medio no convertido o insuficientemente convertido puede restituirse al ciclo.

Si a título de comparación el material inicial es pasado directamente sobre dicho catalizador sin tratarse previamente según el presente invento sólo se obtiene la mitad de la referida cantidad de gasolina por unidad de tiempo y esta tiene un número de octano de no más de 62.

Ejemplo 17.

Carbonato de níquel y ácido tungstico en la proporción molecular de 1 : 2 se transforman en una pasta con agua, se secan, se muelen y se convierten en una mezcla de sulfuros tratándolos con gas sulfhídrico a una temperatura elevada. La mezcla de sulfuros del níquel y del tungsteno así obtenida se mezcla íntimamente con sulfuro ferroso precipitado en la proporción de 15 : 85 partes en peso, se moldea en bolitas por compresión y éstas se cargan en el recipiente de reacción.

Los vapores de una gasolina que contiene 15 por ciento de fenoles, y la porción de la cual que es exenta de fenoles contiene 31 por ciento de naftenos y 32 por ciento de hidrocarburos aromáticos, cual gasolina ha sido obtenida por la hidrogenación destructiva de hulla, se hacen pasar



F

sobre este catalizador a una temperatura de 475°C y bajo una presión de 50 atmósferas junto con hidrógeno. Así se obtiene una gasolina que está prácticamente exenta de fenoles y que contiene 15 por ciento de naftenos y 59 por ciento de hidrocarburos aromáticos. El número de octano del producto es de 88 comparado con 80 para el material inicial.

Ejemplo 18.

Se precipita sulfuro de hierro de una solución de sulfato ferroso por adición de una solución de sulfuro de amonio. El precipitado se separa por filtración, se lava y se seca en una corriente de hidrógeno durante varias horas a una temperatura gradualmente creciente hasta 400°C . Se impregnan 90 partes en peso del sulfuro así obtenido con una solución de 14 partes en peso de títungstato de amonio en sulfuro de amonio acuoso y se seca el producto durante algunas horas en una corriente de hidrógeno a una temperatura que sube hasta 400°C . Entonces el catalizador se moldea en piezas adecuadas con que se llena un recipiente de reacción de alta presión.

Sobre este catalizador se hace pasar un residuo de craqueo que contiene 5.3 por ciento de constituyentes hirvientes hasta 325°C y en la parte hirviente encima de 325°C 5 por ciento de asfalto, efectuándose la operación a una temperatura de 475°C junto con hidrógeno bajo una presión de 600 atmósferas.

El producto obtenido contiene 53 por ciento de constituyentes que hierven hasta 325°C y 0,2 por ciento de asfalto en el residuo.



Ejemplo 19.

1805
1810
1815
1820
1825

100 litros de un aceite medio que hierve entre 200° y 325° C. y contiene fenoles, el cual aceite ha sido obtenido por hidrogenación destructiva de lignito de la Alemania Central, son tratados después de diluidos mediante 100 litros de gasolina liviana con 200 litros de bióxido de azufre líquido a una temperatura de 20° C. debajo de cero. Así 66 litros de aceite medio entran en solución. Después de removidas la gasolina liviana y pequeñas cantidades de bióxido de azufre disueltas, la parte del aceite que no ha entrado en solución constituye un buen aceite Diesel que tiene un número de ceteno de 66.5 y que no causa corrosión.

Los constituyentes pobres en hidrógeno son destilados después de evaporado el bióxido de azufre líquido, luego son calentados junto con hidrógeno y sometidos a un tratamiento preliminar con hidrógeno en un pequeño recipiente de reacción a una temperatura de unos 235° C. y bajo una presión de unas 250 atmósferas en presencia de bisulfuro de tungsteno.

Los productos así obtenidos se someten entonces a la hidrogenación destructiva a una temperatura de unos 502° C. y bajo una presión de 250 atmósferas en un recipiente de reacción teniendo cerca de 4 veces el volumen de aquel en el cual el tratamiento preliminar ha sido efectuado.

El catalizador, contenido estacionariamente en el espacio de reacción, está constituido por una mezcla de 80 partes de sulfuro ferroso (FeS) y 20 partes de bisulfuro de tungsteno. La cantidad pasada esta 0.75 kilogramo por litro de espacio de reacción y por hora.



Se obtiene un producto conteniendo 60 por ciento de gasolina y 40 por ciento de aceite medio. De la gasolina que está prácticamente exenta de fenoles y azufre y que tiene un número de octano de 80,5 se puede obtener 9,5 por ciento de tolueno.

Ejemplo 20.

100 litros de un aceite medio que hierve entre 190° y 325°C , obtenido en el craqueo bajo presión de aceite mineral Alemán, son diluidos con 80 litros de gasolina liviana y después tratados a 40°C debajo de cero con 200 litros de bióxido de azufre líquido. De esta manera 28 litros de aceite medio entran en solución. La parte no disuelta es un excelente aceite Diesel con un número de ceteno de 73.

Los constituyentes disueltos pobres en hidrógeno son tratados ulteriormente como se ha descrito en el ejemplo 19. Así se obtiene un producto conteniendo 52 por ciento de gasolina (punto de destilación final 200°C) y 48 por ciento de aceite medio.

La gasolina tiene un número de octano de 82 y contiene 9,5 por ciento de tolueno.

Ejemplo 21.

Una solución de 33 gramos de tiomolibdato amónico en 500 centímetros cúbicos de una solución de sulfuro amónico de una concentración de 15 por ciento, se echa en una solución acuosa de 250 gramos de sulfato ferroso, agitando la mezcla. El precipitado negro de sulfuro de hierro y tiomolibdato de hierro formado de este modo se separa por filtración, se lava, se seca mientras se excluye el



1860
aire, y se calienta hasta 400° C., junto con hidrógeno al cual se ha agregado como 20 por ciento de gas sulfhídrico. Después de refrigerado, el catalizador así obtenido, que contiene 80 partes de sulfuro de hierro y 20 partes de sulfuro molibdicco, se comprime en píldoras.

1860
Cuando se pasan sobre este catalizador los vapores de un aceite medio obtenido desde los residuos del craqueo de un aceite americano a base asfáltica por hidrogenación destructiva en la fase líquida y con un número de ceteno de 20, junto con hidrógeno, a una temperatura de 440° C. bajo una presión de 250 atmósferas, se obtiene un aceite Diesel con un número de ceteno de 50.

Ejemplo 22.

1870
Una solución de 20 gramos de ácido tungstico en 250 centímetros cúbicos de agua amoniacal de una concentración de 20 por ciento, se añade a una solución acuosa de 246 gramos de cloruro de hierro cristalino, agitándose la mezcla, y después se agrega más agua amoniacal hasta que se verifique la precipitación completa del hierro. El precipitado obtenido que se compone de hidróxido de hierro y tungstato de hierro se separa por filtración y se convierte en una mezcla de sulfuros tratándose con gas sulfhídrico a 400° centígrados.

1880
Si se pasan sobre este catalizador los vapores de un aceite medio herviente entre 200° y 325° C. y obtenido por hidrogenación destructiva de hulla, junto con hidrógeno, bajo una presión de 250 atmósferas y a una temperatura de 505° centígrados, se sacan 35 por ciento de gasolina y 65 por ciento de aceite medio, disociándose éste nuevamente

OZ 9136/9675/9898/9982/9983/9920/10125/10161/10162/10256



en el recipiente de reacción hasta formar gasolina. El índice de octano de la gasolina asciende a 88.

Ejemplo 23.

1290
1295
1300

Un alquitrán de carbonización a baja temperatura de lignito de la Alemania Central que contiene alrededor de 50 por ciento en peso de constituyentes hirvientes hasta 325 centígrados se pasa junto con hidrógeno bajo una presión de 400 atmósferas a una temperatura que sube gradualmente de 380 a 420 centígrados a través de un recipiente de reacción cargado con un catalizador constituido por 75 partes de sulfuro ferroso, 20 partes de bisulfuro de tungsteno y 75 partes de sulfuro níqueloso. Se obtiene un producto que contiene 62 por ciento de hidrocarburos hirvientes hasta 325 centígrados, 20 por ciento de cera de parafina pura y 18 por ciento de aceite lubricante teniendo un índice de viscosidad de 52.



REIVINDICACIONES.

1. Un procedimiento para producir o mejorar hidrocarburos líquidos o fundibles, tales como gasolinas, solventes, aceite Diesel, aceite combustible, aceite lubricante o cera de parafina, o gases de hidrocarburos, sometiendo materiales carbonáceos que contienen más de un átomo de carbono en la molécula, a un tratamiento térmico que causa en la molécula del material de partida o parte del mismo la ruptura de uniones entre dos átomos de carbono o de uniones que juntan carbono con otros elementos, o la remoción de asfaltos o resinas, o de sustancias que los formen, el cual procedimiento comprende llevar la reacción a la práctica en contacto con catalizadores que abarcan una mezcla y/o compuesto químico de un componente (a) formado por uno o más metales de acción hidrogenante débil con número de orden entre 25 y 30, en la forma de compuestos de azufre formados previamente, particularmente sulfuros formados previamente, o de compuestos de fósforo, particularmente fosfatos (el fosfato de zinc empleado siendo siempre el fosfato neutro y empleando solamente este compuesto cuando se trabaje en presencia de hidrógeno proveniente de origen extraño), con un componente (b), que consiste de uno o más metales de acción hidrogenante energética con número de orden de al menos 42 de los grupos 4 a 7 del sistema periódico, o vanadio, cromo, níquel o cobalto, o compuestos de los mismos, la cantidad en peso del componente (a) en el catalizador siendo mayor que la cantidad en peso del componente (b).



2. Un procedimiento según se señala en la reivindicación 1, en el cual, en el catalizador, la proporción del peso entre el componente (a) y el componente (b) es al menos de 51 : 49.

3. Un procedimiento según se señala en la reivindicación 1 ó 2, en el cual, en el catalizador, la proporción de los pesos entre el componente (a) y el componente (b) se halla entre 55 : 45 y 99,5 : 0,5.

4. Un procedimiento según se señala en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual, en el catalizador, la proporción de los pesos entre el componente (a) y el componente (b) se halla entre 60 : 40 y 97 : 3.

5. Un procedimiento según se señala en cualquiera de los reivindicaciones 1 a 4, en el cual, en el catalizador, la proporción de los pesos entre el componente (a) y el componente (b) se halla entre 70 : 30 y 85 : 15.

6. Un procedimiento según se señala en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual los varios constituyentes del catalizador están contenidos en un estado de mezcla íntima entre ellos.

7. En el procedimiento según se señala en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde existen varios sulfuros de los metales del componente (a), emplear los sulfuros inferiores con el objeto indicado.

8. Un procedimiento según la reivindicación 7, en el cual el sulfuro inferior es el sulfuro ferroso.



9. En el procedimiento según se señala en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, emplear como componente (a) sulfato ferroso, sulfato de cobre, sulfato de cinc, sulfato de manganeso, o sulfitos, tiosulfatos, mercapturos o tiosales de dichos metales.

10. Un procedimiento según la reivindicación 9, en el cual la tiosal para el componente (a) es una sal de hierro, cinc, manganeso o cobre de un tioácido de un metal del componente (b).

11. En el procedimiento según se señala en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, emplear como componente (b) los óxidos, hidróxidos, sulfuros, sulfatos, tioácidos o sales de los mismos, mercapturos u otros compuestos de azufre, haluros, selenuros, telururos, fosfatos, carbonatos, sales de ácidos orgánicos de molibdeno, estaño, tungsteno, renio, uranio, cromo, níquel o cobalto.

12. En el procedimiento según se señala en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, emplear ambos componentes (a) y (b) en la forma de sulfuros formados previamente.

13. Un procedimiento según se señala en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, 11 y 12, en el cual, en la preparación del catalizador los sulfuros metálicos formados previamente se han obtenido sometiendo metales, óxidos de metales o hidróxidos o otros compuestos metálicos adecuados, a tratamiento de sulfuración, bajo condiciones que permiten una conversión extensa con agentes sulfurantes del tipo del gas sulfhídrico, azufre, disulfuro de carbono o mercaptanes.



1885
14. Un procedimiento según se señala en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, 11 y 12, en el cual, en la preparación del catalizador, los sulfuros metálicos formados previamente se han obtenido por descomposición de tio-sales.

15. Un procedimiento según se señala en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el cual, en la preparación del catalizador, los componentes (a) y (b) se forman por separado y se mezclan después.

1890
16. Un procedimiento según se señala en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el cual la mezcla de los componentes (a) y (b) se obtiene directamente en la preparación química del catalizador.

1895
17. Un procedimiento según se señala en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, 11 a 14 y 16, en el cual la mezcla o compuesto de los componentes (a) y (b) se obtiene por conversión química simultánea de una mezcla o compuesto de los componentes (a) y (b) o rudimentos de los mismos.

1900
18. Un procedimiento según se señala en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, 11 a 14, 16 y 17, en el cual la mezcla íntima de los componentes (a) y (b) se obtiene sulfurando bajo condiciones enérgicas una aleación finamente dividida que contiene las bases metálicas de los componentes (a) y (b) en proporciones adecuadas.

1905
19. En el procedimiento según la reivindicación 18, para la preparación de la mezcla catalizadora de sulfuros formados previamente, sulfurar, polvo, limaduras



o virutas de metales molibdicos o tungsticos.

1410
20. En el procedimiento según se señala en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, 11 a 14 y 16 a 19, descomponer, para la preparación de la mezcla catalizadora, una sal de una base metálica del componente (a) con un tiosulfato de un metal del componente (b), y agregar cantidades adicionales de un constituyente o rudimento del componente (a) antes, durante o después de dicha descomposición.

1420
21. En el procedimiento según la reivindicación 16, preparar el catalizador mezclando los rudimentos del mismo por precipitación en común desde una solución que contiene los rudimentos de los componentes (a) y (b) en proporciones adecuadas.

1430
22. En el procedimiento que se señala en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, preparar el catalizador mezclando íntimamente en la proporción especificada con un sulfuro metálico perteneciente al grupo que comprende el componente (a), una mezcla de sulfuros metálicos de acción hidrogenadora enérgica y pertenecientes al grupo que comprende el componente (b), obtenida por sulfuración en común de los metales o compuestos metálicos correspondientes.

1440
23. En el procedimiento según se señala en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, preparar el catalizador impregnando un sulfuro metálico perteneciente al grupo que comprende el componente (a) de acción hidrogenadora débil, con una solución de una proporción adecuada del



1480
componente (b) de acción hidrogenadora enérgica, o un rudimento del mismo.

1440
24. Una modificación del procedimiento señalado en cualquiera de las reivindicaciones 18 a 23, el cual comprende aplicar los métodos de preparar catalizadores reivindicados en dichas cláusulas, a la preparación de mezclas de catalizadores con constituyentes de acción hidrogenadora débil y enérgica, otras que las reivindicadas para uso según la cláusula 1^a.

1445
25. Un procedimiento según se señala en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el cual el componente (a) es un sulfuro metálico y el componente (b) un óxido metálico.

1450
26. Un procedimiento según se señala en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23 y 25, en el cual se emplea un catalizador que consiste casi enteramente de una mezcla de los componentes (a) y (b) en las proporciones especificadas (catalizador concentrado).

1455
27. En el procedimiento según se señala en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25, emplear el catalizador soportado por vehículos porosos y de superficie activa o mezclado con los últimos (catalizador diluido).

28. En el procedimiento señalado en la reivindicación 27, emplear como vehículo carbón activado.

1460
29. En el procedimiento señalado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 28, emplear azufre o halógenos, o



OZ 9136/9675/9898/9982/9983/9920/10125/10161,10162/10256

hidruros, compuestos aniónicos o compuestos carbónicos de los mismos, en proporciones adecuadas seleccionadas de acuerdo con los resultados conseguidos, en combinación o mixtura con dicha mezcla de los componentes (a) y (b).

30. Un procedimiento según se señala en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 29, aplicando el catalizador de modo estacionario en el espacio de reacción.

31. Un procedimiento según se señala en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 30, aplicando el catalizador en forma de terrones irregulares o en forma de pequeños cubos, cilindros, bolitas, anillos, estrellas, prismas, tanicos, pelotas o piezas carenadas, obteniéndose dichas formas regulares por compresión.

32. En los tratamientos térmicos señalados en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 31, obrar a temperaturas dentro de los límites de 180° y 700°C, más particularmente 250° y 650°C.

33. En los tratamientos térmicos señalados en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 32, obrar a presión atmosférica o presión elevada del orden de 20, 50, 300, 500, 800, 1000 atmósferas o más.

34. En los tratamientos térmicos señalados a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 33, trabajar con una adición de hidrógeno o gases que contengan una cantidad suficiente de hidrógeno libre a temperaturas entre 250° y 650°C y bajo presiones que excedan de 50 atmósferas.



1930. En las series de compuestos de hidrógeno y de hidrógeno.

43. Un procedimiento como el anterior en el que se utiliza un material de partida de las series de hidrógeno y de hidrógeno en el que se efectúa la reacción de hidrogenación.

1930

44. Un procedimiento como el anterior en el que se utiliza un material de partida de las series de hidrógeno y de hidrógeno en el que se efectúa la reacción de hidrogenación, por ejemplo, en el que se utiliza un material de partida de las series de hidrógeno y de hidrógeno en el que se efectúa la reacción de hidrogenación.

1930

vía de deshidrogenación e isomerización, para la reacción de hidrogenación y de hidrogenación (hidrogenación).

45. Un procedimiento como el anterior en el que se utiliza un material de partida de las series de hidrógeno y de hidrógeno en el que se efectúa la reacción de hidrogenación, por ejemplo, en el que se utiliza un material de partida de las series de hidrógeno y de hidrógeno en el que se efectúa la reacción de hidrogenación.

1930

46. Un procedimiento como el anterior en el que se utiliza un material de partida de las series de hidrógeno y de hidrógeno en el que se efectúa la reacción de hidrogenación, por ejemplo, en el que se utiliza un material de partida de las series de hidrógeno y de hidrógeno en el que se efectúa la reacción de hidrogenación, y después de la disociación, el tratamiento térmico de los materiales de partida o de los productos, según convenga, en presencia de uno o más metales de catalizadores en vehículos.

1930

47. Un procedimiento similar al anterior en el que se utiliza un material de partida de las series de hidrógeno y de hidrógeno, con los principios de los materiales de partida e hidrogenación, para la reacción de hidrogenación, por ejemplo, en el que se utiliza un material de partida de las series de hidrógeno y de hidrógeno en el que se efectúa la reacción de hidrogenación, tal como el hidrógeno de hidrogenación, antes

1930



y de las mismas convenientes.

La presente se ha resuelto en la forma que antecede en los términos que se han expresado.

1877 Este decreto consta de cincuenta y cinco hojas escritas por una sola cara.

ENCUEN: 2 APR 1877

SECRETARIO DE LABORA

[Handwritten signature]