

Ludwigshafen  
O. N. 10.157, etc.



CLARKE, MODET Y C<sup>o</sup>

MEMORIA DESCRIPTIVA

para

solicitar una PATENTE de INVENCION por VEINTE años en ESPAÑA, por "PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO TERMICO, ESPECIALMENTE LA DESCOMPOSICION, DE SUBSTANCIAS CONTENIENDO CARBONO", a favor de la razón social I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, domiciliada en Frankfurt a Main (Alemania).

====oo00oo====

Se ha descubierto que se obtienen resultados muy

satisfactorios en el tratamiento térmico, especialmente en la descomposición, de sustancias conteniendo carbono, si se emplean catalizadores integrados por varias sustancias y obtenidos precipitando compuestos metálicos en las disoluciones salinas correspondientes mezcladas previamente con sustancias de calidad de geles obtenidos por precipitación.

Las sustancias de calidad de geles se obtienen de las disoluciones salinas correspondientes, por ejemplo de las disoluciones de sales conteniendo silicio, titanio, circonio o aluminio, por adición de agentes adecuados de precipitación. De una disolución de vidrio soluble, por ejemplo, se obtiene por adición de un ácido un gel del ácido silícico, o partiendo de una disolución de nitrato de aluminio y añadiendo amoníaco acuoso se obtiene un gel de alúmina. Los geles obtenidos de ésta manera de los cuales se prestan como adecuado de un modo especial el gel del ácido silícico, se mezclan con la disolución de una o varias sales de los metales del 2º - 8º grupo del sistema periódico de los elementos. Para éste fin son muy apropiadas las sales del magnesio al lado de las sales de los metales térreos, del titanio, del estaño, del zinc, o de los metales del grupo 5º o 6º o del grupo del hierro. Al mismo tiempo que se efectúa o después de efectuada la mezcla del gel con la disolución salina se añade un agente de precipitación como, por ejemplo, amoníaco, carbonato amónico, sulfuro amónico o lejías alcalinas, pudiéndose también añadir el agente precipitante al gel ya antes de la adición de la disolución salina.



CLARKE, MODET Y C<sup>o</sup>

30 Antes de reunirse la disolución salina o el agente de precipitación con el gel no es necesario separar éste último del líquido acuoso.

Mezclas de catalizadores muy adecuadas se obtienen también de la manera siguiente: Las disoluciones salinas de las cuales se pueden precipitar geles, se mezclan con la disolución de una o varias sales metálicas, evitándose la separación de un precipitado, luego se añade uno o varios agentes de precipitación, precipitándose así tanto el gel como el compuesto metálico deseado. La formación de un precipitado al reunirse las disoluciones primordiales se evita de cualquier modo conocido, por ejemplo por adición de ácido, como es el ácido clorhídrico diluído. La precipitación del gel y del precipitado metálico puede efectuarse con el mismo o diferentes agentes de precipitación. Empleando diferentes agentes de precipitación se añade, por ejemplo, primeramente una sustancia que produzca la formación del gel y, acto seguido, se agrega el agente que sirve para precipitar el compuesto metálico.

Se separa el gel cargado con el compuesto metálico del disolvente, se lava y se seca, obteniéndose un catalizador integrado por varias sustancias que contiene el metal en distribución finísima. Un catalizador de actividad equivalente no puede obtenerse, ni aún agitando enérgicamente, por simple mezcla de un gel con un compuesto metálico previamente precipitado.

Los geles metalíferos, liberados del disolvente, pueden calentarse antes de su uso, en caso dado en presencia



de gases reductores, a temperaturas elevadas, por ejemplo a 450° - 800° C.

60 Otro camino para llegar a catalizadores activos por la mezcla de substancias de calidad de geles con una disolución de sales metálicas consiste en que se mezcla, todavía en estado húmedo, un gel o una mezcla de geles con la disolución de una o varias sales metálicas, calentando el conjunto. El calentamiento puede efectuarse, por ejemplo, en la forma de que la mezcla se somete a la evaporación hasta la sequedad y se sigue calentando, preferentemente a una temperatura de, por ejemplo, 250° C, y elevando dado el caso aún más la temperatura, por ejemplo a 300° - 400° C, con el fin de transformar en otros compuestos las sales metálicas depositadas sobre el gel.

También puede procederse de manera que se concentra por evaporación a 100° C la mezcla de gel y de disolución salina, se le filtra antes de desecarse, se lava eventualmente el residuo para eliminar el agente de precipitación empleado para la preparación del gel, se seca y, en caso dado, se calienta a temperaturas más elevadas.

El gel puede liberarse del agente de precipitación también antes de la adición de la disolución salina y trabajarse ulteriormente en la forma indicada.

Se elige la relación cuantitativa entre gel y disolución salina en todos los casos de manera que el catalizador contenga unos 20 - 90 %, ventajosamente 60 - 90 % de gel. Algunas veces ya basta con un contenido en gel inferior a 20 %, por ejemplo de 1 - 10 %.



75

CLARKE MODEL 51111

80

85

En muchos casos se aumenta aún la actividad del catalizador si se extrae por disolución mediante ácidos inorgánicos u orgánicos el metal del catalizador integrado por varias sustancias que se ha obtenido según los métodos indicados.

90

Para moldear el catalizador es ventajoso mezclarlo con sustancias conteniendo carbono, como es el grafito o el cok de lignito efectuando luego el moldeo a 500° - 600° C.

95

Es una ventaja particular de los catalizadores obtenidos de la manera indicada que pueden readquirir muy fácilmente su plena actividad después de usados durante un período prolongado, tratándolos, por ejemplo, con gases oxidantes a temperatura elevada.

100

Una mejora ulterior de los catalizadores citados se consigue mezclándolos con ácido bórico. Este ácido puede añadirse al gel en forma sólida o líquida antes o después de la adición de la disolución salina o del agente de precipitación o después de la filtración o antes o durante el calentamiento. La cantidad de ácido bórico que se ha de agregar puede variar dentro de vastos límites. Preferentemente se mantiene entre unos 5 y 30 % con relación a la mezcla seca de gel y compuesto metálico.

110

En el tratamiento térmico de sustancias conteniendo hidrocarburos pueden servir como aditamentos ulteriores al lado de los catalizadores citados la tierra de batán o la bauxita u otras sustancias similares que preferentemente ya se añaden a la mezcla durante la preparación del catalizador.



CLARKE, MOBETY & CO

115 Los catalizadores según el presente invento o sus  
mezclas son particularmente adecuados para la descomposición  
de sustancias conteniendo carbono, como son los aceites mi-  
nerales, los alquitranes, los productos de extracción obte-  
nidos de sustancias sólidas que contienen carbono, los pro-  
120 ductos obtenidos por el procedimiento "cracking", los pro-  
ductos obtenidos por la hidrogenación bajo presión de carbón,  
alquitranes, aceites minerales, madera o lignina así como las  
fracciones de los aceites mencionados. Con éste objeto se  
trabaja preferentemente a temperaturas de unos 300 - 700° C  
125 o superiores, a presión ordinaria, reducida o aumentada, por  
ejemplo a 10 - 200 atmósferas y eso, dado el caso, en presen-  
cia de gases como son el hidrógeno, el vapor de agua, el ni-  
trógeno o los óxidos de carbono. Los catalizadores en cues-  
tión sirven muy bien, particularmente a presiones superiores  
130 a 300 atmósferas, por ejemplo a 400 - 800 atmósferas, para  
la hidrogenación bajo presión de las sustancias mencionadas.  
En éste caso se emplean con ventaja los catalizadores conte-  
niendo silicio y aluminio obtenidos de la manera indicada  
que además pueden contener, en una proporción de 0.5 - 25 %  
o más, metales pesados, como por ejemplo el hierro, cobalto,  
níquel, tungsteno, molibdeno, cromo, manganeso, vanadio o  
135 uranio o sus compuestos.



140 Si como materias primas para la descomposición o  
la hidrogenación bajo presión se emplean hidrocarburos ali-  
fáticos muy ricos en hidrógeno, por ejemplo los hidrocarbu-  
ros obtenidos por la reacción de óxido de carbono con hidró-

geno, los aceites minerales puramente a base de parafina, o hidrocarburos ricos en hidrógeno obtenidos por hidrogenación bajo presión y/o mediante disolventes selectivos y con-  
145 teniendo por 100 g. de carbono 15 g. de hidrógeno por lo me- nos, o las fracciones de las sustancias indicadas, enton- ces se usan con ventaja especial para conseguir rendimientos elevados de bencina bajo pequeña formación de gas, los cata-  
150 lizadores integrados por varias sustancias que se han ob- tenido en la forma indicada de una mezcla de sustancias de calidad de geles con una disolución de sal de magnesio. Muy ventajoso en tales casos es un catalizador que se compone principalmente de magnesia y ácido silícico, conteniendo preferentemente pequeñas cantidades de zinc.

155 Otros tratamientos térmicos de sustancias conte- niendo carbono para los cuales se emplean con ventaja los catalizadores objeto del presente invento, son por ejemplo la polimerización, la alquilación, la desulfuración o la refinación de aceites.

E J E M P L O S

=====

1).- 1 parte en peso de vidrio soluble de sodio  
conteniendo 0,28 parte en peso de ácido silícico se disuel-  
ve en 9 partes en peso de agua, precipitándose de ésta diso-  
lución el ácido silícico mediante 0,23 parte en peso de  
165 cloruro amónico en 1,5 parte en peso de agua. Luego se aña- de, agitando, 0,28 parte en peso de nitrato de aluminio  
( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) disuelto en 1.5 parte en peso de agua, y



CLARKE, MODET Y C<sup>o</sup>

tanta agua amoniacal concentrada hasta establecerse la reacción alcalina. El conjunto se calienta hasta hervir y se  
170 filtra, lavando el precipitado con agua caliente y secándolo a 200° C.

El gel seco se pone, reducido al tamaño de guisantes, en un recipiente por el cual se hace pasar, a 460° C y a la presión ordinaria, los vapores de un aceite medio  
175 con punto de ebullición comprendido entre 200 y 350° C de un petróleo alemán. Casi la mitad del aceite empleado se obtiene en forma de una bencina de alto valor antidetonante. Solo pocos por ciento de la materia prima se convierten en productos gaseosos o productos de condensación. Después de  
180 terminada la reacción, el catalizador puede readquirir su actividad primordial, calentándolo en presencia de gases conteniendo oxígeno.

2).- 500 cm<sup>3</sup> de una disolución de vidrio soluble corriente en el comercio (2.1 mol. de SiO<sub>2</sub>) se diluyen con agua hasta completar 3 litros y se agregan 140 cm<sup>3</sup> de ácido clorhídrico concentrado, agitándolo enérgicamente (valor PH de la mezcla inferior a 4). Después se añade una disolución  
185 de 687 g. de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (ya no presentándose con eso una precipitación), y se neutraliza mediante amoníaco precipitándose un gel de ácido silícico conteniendo aluminio que se  
190 lava bien, se seca, se moldea y se calienta a 400 - 450° C en la corriente de aire.

Se hacen pasar por encima de un catalizador obtenido en ésta forma, durante dos horas, y a la temperatura  
195 de 460° C, los vapores de un aceite medio de petróleo, siendo



CLARKE, MODET Y CA

la cantidad de aceite que pasa 0.5 litros por hora y por cada litro de catalizador. Se obtiene un producto que contiene el 40 % de componentes líquidos de alto valor antidetonante que hierven a 200° C.

200

3).- 100 g. de vidrio soluble de sódio que contienen 28.1 g. de  $\text{SiO}_2$  se diluyen con 900 g. de agua y se adicionan, agitando, con una disolución de 22.5 g. de cloruro amónico en 150  $\text{cm}^3$  de agua. El gel de ácido silícico que se precipita se recoge por filtración, se lava y se amasa, todavía en estado húmedo, con 28 g. de nitrato de aluminio para formar una papilla. Esta se seca sobre el baño maría y se sigue calentando hasta que ya no se formen gases nitrosos.

205

Haciendo pasar por encima del catalizador obtenido en ésta forma, a 460° C y bajo presión ordinaria, un aceite medio obtenido de un petróleo alemán, se consiguen los mismos resultados que se obtienen según el ejemplo 1°.

210

4).- 100 g. de vidrio soluble de sodio que contienen 28.1 g. de  $\text{SiO}_2$  se diluyen con 900 g. de agua y se adicionan, agitando, con 22.5 g. de cloruro amónico disueltos en 150  $\text{cm}^3$  de agua, precipitándose gel de ácido silícico.

A ésta mezcla se añaden, agitando, 28.4 g. de nitrato de aluminio ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) disueltos en 150  $\text{cm}^3$  de agua y tanto amoníaco hasta establecerse la reacción alcalina.

220

Después de la ebullición se filtra en caliente y se lava con agua caliente. Al residuo de la filtración todavía húmedo se añaden 2 g. de ácido bórico. Se amasa, calentando, la mezcla obtenida para formar una papilla homogé-



nea y se sigue calentando a 250° C durante unas 10 horas.

225 Si se hace pasar por encima de éste catalizador, a 460° C y a presión ordinaria, un aceite medio obtenido de un petróleo alemán, se obtienen por cada 100 K. de aceite medio unos 50 K. de bencina con el índice de octano de 85.

230 5).- 1.5 K. de una disolución al 28 % de vidrio soluble se diluyen con agua hasta completar 10 litros y se adicionan con una disolución de 650 g. de cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) en 2 litros de agua, agitando. El precipitado obtenido se separa por filtración, se lava, se seca calentándolo a unos 400° C y se lava tantas veces con ácido clorhídrico al 10 % hasta que el ácido ya no se colore de amarillo. El residuo conteniendo ácido silícico se lava después con agua hasta volverse libre de ácido, se seca calentándolo a unos 100° C, se moldea y se somete luego a una temperatura de 400° C.

240 Si se emplea éste catalizador para descomponer, por ejemplo, una fracción de aceite medio obtenida de hidrógeno y óxido de carbono por vía sintética, la formación de hidrocarburos inferiores no deseados (con 3 o 4 átomos de C en su molécula) es un 30 % hasta 40 % menor que con los conocidos catalizadores desdobladores conteniendo silicio, como son, por ejemplo, los hidrosilicatos de aluminio.

250 6).- 50 litros de disolución de silicato sódico del peso específico de 1.32 se diluyen con agua hasta completar 300 litros, aproximadamente, y se adicionan lentamente con 14 litros de ácido clorhídrico concentrado, agitando. Al gel formado de ésta manera se añade, agitando,



A DE INO

245

CLARKE, MODET Y CIA

una disolución de 102 K. de cloruro de magnesio cristalizado ( $6H_2O$ ) en 100 litros de agua. Se precipita mediante agua amoniacal concentrada y se calienta hasta hervir. El precipitado que se ha formado, se separa por filtración, se lava con agua caliente y se seca a  $120^\circ C$ .

Por encima del gel seco así obtenido y reducido al tamaño de guisantes se hacen pasar, a  $460^\circ C$ , y a la presión ordinaria, los vapores de una mezcla de hidrocarburos que hierve a  $200 - 330^\circ C$  y que se obtiene por reacción de óxido de carbono con hidrógeno. Haciendo pasar una vez la mezcla, se obtiene un 20 % de bencina con relación al peso de la mezcla de hidrocarburos usada, y un 1.5 % de gases conteniendo principalmente propano y butano al lado de trazas de hidrocarburos de inferior magnitud molecular.

7).- Una disolución de vidrio soluble se acidula mediante ácido clorhídrico de manera que el valor pH se encuentre bajo 4, y se agrega una disolución de nitrato de aluminio, cloruro férrico y cloruro de magnesio, no produciéndose una precipitación. A ésta disolución se añade amoniacal hasta volverse alcalina la reacción. El precipitado que se forma se separa por filtración, se lava con agua amoniacal y después con agua pura, se seca y se calienta por dos horas a  $450^\circ C$ , obteniéndose así un catalizador que contiene el 66 % de  $SiO_2$ , 28 % de  $Al_2O_3$ , 3 % de  $FeO$  y 3 % de  $MgO$ . El catalizador se moldea y se pone en un horno de altas presiones por el cual se hace pasar a una presión de 600 atmósferas y a  $410^\circ C$  un aceite medio de petróleo junto con hidrógeno. Por un solo pasaje se obtiene con referen-



INDIAN  
CLARKE, MODEL Y C<sup>o</sup>

275

145958

280 cia al aceite empleado el 70 % de bencina. Los productos que  
hierven a temperaturas superiores se mezclan con aceite nue-  
vo y se hacen pasar otra vez por el horno de reacción.

R E I V I N D I C A C I O N E S  
=====

1).- Procedimiento para el tratamiento térmico,  
285 especialmente la descomposición, de sustancias conteniendo  
carbono, en presencia de catalizadores, caracterizado por el  
empleo de catalizadores integrados por varias sustancias  
y obtenidos por precipitación de compuestos metálicos en las  
disoluciones salinas correspondientes previamente mezcladas  
290 con sustancias de calidad de geles, obtenidas por precipi-  
tación.

2).- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-  
racterizado porque se emplean catalizadores integrados por  
varias sustancias, durante la preparación de los cuales se  
295 ha efectuado la precipitación de los compuestos metálicos  
por adición simultánea o subsiguiente de un agente de preci-  
pitación.

3).- Procedimiento según las reivindicaciones 1,  
y 2, caracterizado porque se emplean catalizadores integra-  
dos por varias sustancias que se han obtenido mezclando  
300 las disoluciones de las cuales se pueden precipitar geles,  
con la disolución desde una o varias sales metálicas - evi-  
tándose la formación de un precipitado -, y agregando ulte-  
riormente a la mezcla uno o varios agentes que precipiten  
305 los geles y los compuestos metálicos.



CLARKE, MOSELY & CO

4).- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-  
racterizado porque se emplean catalizadores integrados por  
varias substancias, durante la preparación de los cuales se  
ha efectuado la precipitación de los compuestos metálicos  
310 por calentamiento de la mezcla de los geles con las disolu-  
ciones salinas correspondientes.

5).- Procedimiento según las reivindicaciones 1,  
- 4, caracterizado porque se emplean catalizadores integra-  
dos por varias substancias, obtenidos de las mezclas de gel  
315 de ácido silícico con la disolución de una sal de un metal  
térreo, por adición de un agente de precipitación y/o por ca-  
lentamiento.

6).- Procedimiento según las reivindicaciones 1,-  
4, caracterizado porque se emplean catalizadores integrados  
320 por varias substancias, durante la preparación de los cua-  
les se ha empleado como componente de mezcla metálico una  
sal de magnesio.

7).- Procedimiento según las reivindicaciones 1, -  
5, caracterizado porque se emplean mezclas de catalizadores  
325 que se han obtenido de geles y disoluciones de sales metá-  
licas, y de los cuales, antes de su uso, se ha eliminado  
el metal por disolución, totalmente o en parte.

8).- Procedimiento según las reivindicaciones 1,  
- 7, caracterizado porque los catalizadores obtenidos en la  
forma indicada se emplean juntos con ácido bórico.

9).- Procedimiento para el tratamiento térmico,  
especialmente la descomposición, de substancias conteniendo  
carbono, conforme a la presente memoria descriptiva y rei-  
vindicações anteriores.



*20 Agosto 1929*  
CLARKE, MODET Y C<sup>o</sup>

====000006====