

Clase 40

97274

MEMORIA DESCRIPTIVA

D. Georges PATART.- PARÍS.



PATENTE DE INVENCION

por 20 años

para "Un procedimiento para la producción sintética de alcoholes superiores y su separación"-----

a favor de D. Georges PATART, domiciliado en PARÍS.

-----  
MEMORIA DESCRIPTIVA

Es sabido que se puede obtener, por reducción catalítica de los óxidos de carbono a temperatura y presión elevadas, el alcohol metílico prácticamente puro, como producto principal de la reacción. También se ha señalado (patente alemana número 292.767, de 8 de Marzo de 1913) que, añadiendo a la composición de la masa catalizadora cuerpos de carácter básico pronunciado, como los hidróxidos alcalinos, se obtiene por el enfriamiento bajo presión de la mezcla reaccionante, un producto condensado que contiene una capa superior aceitosa rica en alcoholes superiores, en tanto que la reacción da lugar a la formación de agua y ácido carbónico en la mezcla gaseosa. Se ha precisado asimismo (patente francesa número 581.816, de 19 de Marzo de 1924) que se pueden obtener en condiciones análogas, junto con el alcohol metílico, productos oleosos insolubles o



poco solubles en agua, formados principalmente por alcoholes superiores, si se procura hacer circular la mezcla gaseosa reaccionante sobre el catalizador de manera que no exceda su volumen de 3,000 litros (medidos a la presión atmosférica) por kilogramo de masa catalítica y por hora, estando su temperatura comprendida entre 400° y 500° C. Se puede asimismo obtener un resultado análogo haciendo pasar sobre el agente catalítico el alcohol metílico o sus homólogos obtenidos anteriormente (solicitud de patente francesa de 17 de Febrero de 1925 para un procedimiento de producción sintética de alcoholes superiores). Pero, en general, los productos insolubles o poco solubles en el agua, obtenidos por los procedimientos que acabamos de recordar, están constituidos por mezclas variables y complejas de alcoholes superiores, hidrocarburos, aldehidos, cetonas, ésteres y otros cuerpos (ver la composición extraordinariamente compleja de las mezclas así obtenidas, en Brennstoff-Chemie, vol. IV, p. 281-1923). De semejante mezcla es difícil, sino imposible, extraer productos de suficiente pureza para ser explotables industrialmente; por otra parte, la capa acuosa inferior condensada contiene cantidades importantes de alcohol metílico.

Ahora bien, se ha encontrado por el presente invento, que se puede obtener, como producto principal y casi exclusivo de la reacción de reducción de los óxidos de carbono, una mezcla de alcoholes superiores, completamente exenta de hidrocarburos o de derivados de estos, sin que la formación de alcohol metílico prepondere, ni tenga siquiera importancia, con masas reaccionantes que alcanzan y sobrepasan la cifra de 10,000 litros por kilogramo de catalizador y por hora, a una presión de régimen de 200 a 250 atmósferas y pasando de los 50,000 litros si la presión alcanza o supera las 500 atmósferas. Se ha hallado además que, en contradicción a lo que se había publicado hasta ahora, la producción



de estos alcoholes superiores sigue siendo abundante a temperaturas notablemente inferiores a 400° C, pudiéndose llegar a 330°-340° C.

Estos resultados pueden obtenerse solamente adoptando las siguientes precauciones en la preparación del catalizador y la marcha de la operación:

1.- La masa catalítica estará formada por uno o varios óxidos metálicos, que favorecen, según los trabajos ya conocidos, la formación sintética del alcohol metílico como producto principal de la reacción (como los óxidos de plata, zinc, manganeso, molibdeno, urano, vanadio y de otros metales) a los que se incorpora íntimamente uno o varios óxidos alcalinos o alcalino-térreos, los cuales se escojen exclusivamente bajo la forma de sales definidas y en combinación con óxidos metálicos de carácter ácido, tales como cromatos, manganatos, molibdatos, tungstatos, vanadatos y otros de sodio, potasio, bario y otros; los componentes de la masa catalítica se disponen, según el presente invento, en proporciones tales que el número de átomos del metal alcalino (potasio, sodio, rubidio u otros) sea por lo menos igual a la mitad del número total de átomos de metales propiamente dichos, que entran en la composición de la masa catalítica; para los óxidos alcalino-térreos (calcio, bario u otros) la proporción puede ser la mitad menor.

Se obtendrá, por ejemplo, una masa catalítica conforme con estas condiciones, mezclando íntimamente 830 gramos de óxido de zinc con 2 kilogramos de cromato potásico, o bien 105 gramos de bióxido de manganeso con 2 kilogramos de tungstato de bario.

2.- Únicamente en el caso de conseguir una incorporación íntima de los componentes de la masa catalítica, obtenida por los medios más enérgicos y eficaces, se obtendrán los resultados



antedichos de modo seguro y estable, con rendimiento elevado y constancia en la composición del producto de la reacción, formado casi exclusivamente por alcoholes superiores, especialmente por propílicos, butílicos y amílicos, sin que el metílico se forme más que como producto secundario, representando apenas la décima parte del total.

Para obtener esta incorporación íntima, se podrá por ejemplo, según el presente invento, malaxar largo tiempo y enérgicamente la mezcla de los componentes con el 10% de una solución al 10 o 20% de dextrina o goma tragacanto. Se obtiene así una pasta espesa que se estira a presión con una hilera de manera que se obtenga una cinta de 2 a 3 milímetros de anchura y 3 a 4 milímetros de longitud, que una vez ligeramente escurrida se rompe en granos tan regulares como sea posible, los cuales se desecan completamente sin pasar de 320°C, y eliminando cuidadosamente el polvo que tengan adherido antes de su utilización.

También se puede, con preferencia, según el presente invento, triturar prolongadamente durante una hora o dos, con pesadas muelas, la mezcla de los componentes, aglomerándolos luego en placas mediante la prensa hidráulica, las que se reducen a granos de iguales dimensiones de las antedichas, mediante procedimientos idénticos o análogos a los que sirven para fabricar las pólvoras explosivas en grano a base de nitro, azufre y carbón.

3.- se evitará en absoluto, según el presente invento, efectuar la mezcla de los componentes por fusión de uno o varios de ellos o calcinar después de efectuada la desecación. Estos procedimientos, aunque recomendados en la totalidad de las publicaciones para el empleo de catalizadores a base de alcalinos en la reacción en cuestión, dan lugar a una reducción en



el rendimiento de la masa catalítica, exigen para el funcionamiento de esta una temperatura más elevada y favorecen la formación de productos parásitos.

4.- La mezcla gaseosa estará formada, con ventaja, por el gas industrial llamado "gas de agua" que contiene aproximadamente 50 volúmenes de hidrógeno por 40 de óxido de carbono, composición que corresponde casi exactamente, como se verá más adelante, a la proporción de los elementos gaseosos que entran en reacción para producir alcoholes superiores; sin embargo puede emplearse cualquier otra mezcla gaseosa, siempre que contenga compuestos oxigenados o hidrogenados de carbono. La eliminación de los productos gaseosos a base de azufre o hierro que puedan existir en la mezcla reaccionante, se puede conseguir de un modo suficiente por los métodos empleados normalmente en la producción del gas del alumbrado.

5.- Es muy importante, sino indispensable, para la aplicación industrial del procedimiento, operar en ciclo cerrado, es decir, pasando nuevamente sobre el catalizador, manteniendo la presión, los gases no combinados; en estas condiciones es ventajoso, según el presente invento, eliminar de modo continuo el ácido carbónico formado en la reacción y que alcanzaría rápidamente la proporción de 15 a 16%, cuyo exceso influye desfavorablemente sobre la cantidad y la regularidad de composición de los productos recogidos. Para eliminar el  $\text{CO}_2$  se utilizará la alta presión a que se trabaja, para liquidarlo mediante enfriamiento, llevado al límite necesario, de la mezcla gaseosa que sale del recipiente de condensación de los alcoholes y del agua, a fin de dejarlo a la concentración del 2 o 3% como máximo; se obtendrá fácilmente este resultado operando a presiones de 500 a 800 kilogramos, y utilizando la disposición que más adelante se describirá.



Durante la reacción no se forman otros productos gaseosos en cantidad nctable; el metano aparece solo en porciones muy pequeñas, y se podrá también eliminar como el anhídrido carbónico.

Operando en las condiciones que se han precisado, se obtendrán, a temperaturas comprendidas entre 330° y 400°C, por enfriamiento de la mezcla gaseosa a presión, un producto de condensación constituido por una capa superior insoluble (densidad: 0,885 a 0,890) y un estrato inferior acuoso (densidad: 0,925 a 0,940) que representa cerca de los dos tercios del volumen total. Decantada la parte superior, se tratará la capa acuosa por agua saturada de cloruro sódico, enfriando hasta -20°C. Entonces se separará de la superficie del líquido una nueva cantidad de productos insolubles (formando cerca de la cuarta parte del líquido acuoso), que, decantados, se unirán a la otra porción recogida. Esta se tratará por carbonato potásico, a fin de privarla del agua que aún contega; se destilará y rectificará, primero a la presión normal y después en el vacío, mediante los procedimientos usuales, a fin de separar sus diversos componentes, entre los que se encontrará casi todo la serie de alcoholes monoatómicos derivados de los hidrocarburos saturados, desde el propílico hasta el hexílico, heptílico y sus homólogos superiores; los productos más pesados tienen un olor que recuerda el del alquitrán de madera. La fracción más importante (cerca de los tres quintos) está formada por alcoholes propílicos, butílicos y amílicos. En la solución salada que ha servido para el tratamiento de la acuosa, se encuentran pequeñas cantidades de alcoholes metílico y etílico, que se extraen por destilación siguiendo los métodos ordinarios conocidos.

Según la composición de los productos líquidos recogidos y de la mezcla gaseosa después de la reacción, pueda admitirse



que esta corresponde aproximadamente a la ecuación:  $3n-1 CO + (3n+1) H_2 = 2C_n H_{2n+2}O + (n-1) CO_2 + (n-1) H_2O$ .

Como que los alcoholes obtenidos corresponden en su mayor parte a valores de  $n$  comprendidos entre 3 y 7 (como media 5) la composición correspondiente por término medio de los gases reaccionantes sería de 48 partes de hidrógeno por 42 de óxido de carbono (en volumen) lo que corresponde próximamente a la composición del "gas de agua" industrial.

La deshidratación completa antes de la rectificación es necesaria, según el presente invento, para evitar la formación de compuestos azeotrópicos entre ciertos alcoholes y el agua, y que, dotados de bajos puntos de ebullición, dificultarían la separación de los diversos alcoholes por rectificación.

Disposición industrial. La que se señala a continuación permite realizar industrialmente el procedimiento precedentemente descrito; se cita solamente a título de ejemplo, sin que se pueda limitar la significación del invento, y las explicaciones que se dan se refieren al dibujo que acompaña a la presente memoria descriptiva.

La mezcla gaseosa, comprimida a la presión de régimen, que será lo más elevada posible, llega por 1 para dirigirse al aparato de catalísis 2, ya sea por la llave 15 directamente, ya indirectamente por la 16 y la conducción 17-18 con la recuperación del calor en 4. Después de haber pasado por la masa catalítica, mantenida a la temperatura de régimen 320 a 400°C, los gases salen por 3 y entran por la parte superior al interior de los tubos que constituyen el condensador-recuperador en cuatro compartimientos 4,4,4,4. Al descender hacia la parte inferior de estos tubos, los gases se enfrían sucesivamente:



1º en el compartimiento superior, por los gases dirigidos nuevamente al catalizador, que entran por 17 y salen por 18; 2º en el segundo compartimiento, por los alcoholes que se evaporan, que entran por 33 y salen por 34; 3º en el siguiente compartimiento, por agua fría que entra por 65 y sale por 66; 4º finalmente en el compartimiento inferior, por los gases fríos procedentes del segundo condensador recuperador 7 que entran por 10 y salen por 11.

Bajo la acción de estos enfriamientos sucesivos, los alcoholes y el agua contenidos en el gas se condensan completamente y se reúnen en 5. Los gases no condensables, comprendiendo el  $\text{CO}_2$  formado en la reacción, se escapan por 6 para entrar en la parte superior del segundo condensador-recuperador de cuatro compartimientos 7,7,7,7, recorriendo los tubos hasta abajo. Los gases son sucesivamente enfriados: 1º en el compartimiento superior, por los que vuelven al primer condensador, viniendo por 9 y saliendo por 10; 2º en el compartimiento siguiente por el  $\text{CO}_2$  gaseoso procedente del compartimiento inferior, que entra por 4 y sale por 49 en donde una llave permite regular su presión; 3º en el tercer compartimiento por una solución salina enfriada artificialmente, que entra por 50 a una temperatura comprendida entre  $-20^\circ$  y  $-35^\circ$  C, y sale por 51; 4º finalmente, en el compartimiento inferior, por la evaporación del ácido carbónico líquido, que viene por 46 y sale gaseoso por 49, y cuya presión de evaporación y por consiguiente su temperatura está regulada por la llave situada en 49.

Bajo la acción de estos enfriamientos sucesivos y metódicos, el carbónico contenido en la mezcla gaseosa se condensa y se reúne en 8, en la parte inferior del segundo condensador-recuperador. Los gases no condensables se escapan por 9, circulan en el compartimiento superior de 7, salen por 10, entran en el



compartimiento inferior de 4, salen de allí por 11 y son dirigidos por la bomba de circulación 12 a través de 13 a la canalización de entrada de los gases, con los que se juntan en 14 para llegar de nuevo al aparato de catálisis 2.

La mezcla de alcoholes y agua, recogida en la parte inferior de 4 en 5, se lleva por 19 y 20 y las llaves 21 y 22 a uno de los dos aparatos de separación del agua 23 o 24 que podrán ser enfriados exteriormente por una mezcla refrigerante, que entra por 35-36 o 35-37 y sale por 37'-35' o por 36'-35'. La cantidad total del líquido debe ser próximamente la mitad de la capacidad del recipiente utilizado; abriendo las llaves 27 o 28 se dejan escapar los gases disueltos por el tubo 29 que los lleva nuevamente al compresor, y se rebaja la presión a una o dos atmósferas, necesaria solo para el movimiento de los líquidos; los gases desprendidos se pueden además lavar en el líquido salado destinado a ser introducido en los recipientes, según diremos después.

Disminuida la presión mediante la operación anterior, se introduce por 44-42 o 43-42 una cantidad conveniente de solución saturada de sal común, comprimida a la presión requerida, y se hace funcionar el mecanismo de enfriamiento de la mezcla refrigerante; como resultado del descenso de temperatura de la citada solución salina, el líquido alcohólico se separa en dos estratos, el inferior de los, cuales contiene los alcoholes muy solubles (metílico y etílico) que solo existen en pequeña cantidad; se vacía la capa inferior, siguiendo las indicaciones de los niveles exteriores, y se repite nuevamente la operación. Los alcoholes insolubles que quedan en el aparato se llevan por 33 al segundo compartimiento de 4, en donde se calientan o volatilizan parcial o totalmente, pasando por 34 después de deshidratación completa mediante el carbonato potásico, a la primera



columna 52 del aparato de rectificación. La solución salina evacuada por 43 o 44 se destila separadamente, para extraer los alcoholes solubles que contiene, pudiendo ser empleada otra vez después de concentrarla.

El ácido carbónico liquidado en 8 se vacía por 45-46 al compartimiento inferior de 7, en donde se volatiliza para salir por 19 y calentarse en el segundo compartimiento, en el que entra por 48 y sale por 49 donde hay una llave que gradúa su escape.

La separación de los diferentes alcoholes se hace en las columnas 52, 56, 60, del aparato de rectificación; recogiénose los productos puros en las probetas 54, 58, 62, y los productos de cola en 64; la rectificación puede ser terminada en el vacío.

De los alcoholes así obtenidos se pueden obtener, mediante los métodos conocidos, ante todo la serie de los carburos etilénicos correspondientes, mediante su deshidratación, y transformar estos últimos, por hidrogenación catalítica a presión, en carburos saturados; por otra parte, los mismos alcoholes pueden dar lugar, por deshidrogenación catalítica a los aldehidos correspondientes (si son primarios) o a las cetonas (si son secundarios), y por oxidación se pueden igualmente obtener los ácidos correspondientes. Este procedimiento según el invento constituye por tanto un conjunto de medios sencillos y poco costosos para producir en cantidad casi ilimitada, sin gastar reactivos accesorios y empleando como materia prima única los gases más vulgares derivados de la hulla, una serie continua y completa de hidrocarburos, alcoholes, aldehidos, cetonas y ácidos, cuya menor parte habían sido conseguidos por procedimientos indirectos o como productos secundarios de otras industrias, en cantidades insuficientes y a precios imposibles para las necesidades de la industria basada en la química or-



gánica; los productos obtenidos y que no son utilizados por esta última, constituyen además excelentes combustibles líquidos que pueden competir con los aceites de hulla o de petróleo.

N O T A

Por la patente de invención a que se refiere la presente memoria descriptiva, se REIVINDICA la propiedad y la explotación de:

1.- Un procedimiento para la síntesis de los alcoholes llamados "superiores" hasta los homólogos más condensados, que resultan en cantidad mucho mayor que los ligeros (metílico y etílico), mediante la reducción de los óxidos de carbono a presión y temperatura elevada, consistiendo este procedimiento esencialmente en preparar las masas de contacto mediante óxidos alcalinos o alcalino-térreos, empleados exclusivamente en forma de sales definidas tales como cromatos, manganatos, molibdatos, tungstatos, uranatos o vanadatos de potasio, sodio, rubidio, bario u otros, mezclados lo más íntimamente posible con otros óxidos o metales, y en proporciones tales que en la composición del catalizador el número de átomos del metal alcalino sea por lo menos igual a la mitad del número total de átomos de los metales propiamente dichos, pudiendo esta proporción reducirse a la cuarta parte para los metales alcalino-térreos (divalentes).

2.- La ejecución del mencionado procedimiento que consiste:

a) En someter los elementos que constituyen el catalizador a una trituración o malaxación muy enérgica, realizada la primera mediante pesadas muelas (de 1,500 kilogramos como mínimo) y la segunda con soluciones de dextrina o goma tragacanto, escurriendo y desecando después completamente, sin pasar de los 300°C, sin fundir ni calcinar;



b) En mantener la masa catalítica a una temperatura inferior a 400°C.

c) En operar en ciclo cerrado con eliminación continua del ácido carbónico formado en la reacción después de cada paso por el catalizador, de manera que el contenido de este compuesto no exceda de 2 a 3% en el gas sometido a la catálisis, procediendo lo mismo para el caso de la presencia de metano.

3.- La ejecución de los procedimientos indicados anteriormente (y en general de las síntesis catalíticas gaseosas a presión y temperatura elevadas) mediante un mecanismo integrado por refrigerantes condensadores con varios compartimientos, en los que se practica de una manera metódica y continua la recuperación del calor contenido en los gases que salen de la cámara de catálisis, para la calefacción de los que van a reaccionar; la volatilización de los productos condensados que se rectifican y su condensación; la liquefacción del anhídrido carbónico (o del metano) formado en la reacción, recuperando el frío necesario para estas condensaciones mediante la evaporación de los productos liquidados.

4.- Una variante que consiste en deshidratar completamente los productos condensados (antes de su rectificación), empleando soluciones salinas enfriadas y carbonato potásico, contenidas en recipientes que pueden servir previamente para la separación y recuperación de los gases disueltos.

Sean cuales fueren las circunstancias que concurren con la esencialidad del objeto de la patente, definida en las anteriores reivindicaciones, cual objeto es:

"Un procedimiento para la producción sintética de alcoholes superiores y su separación".

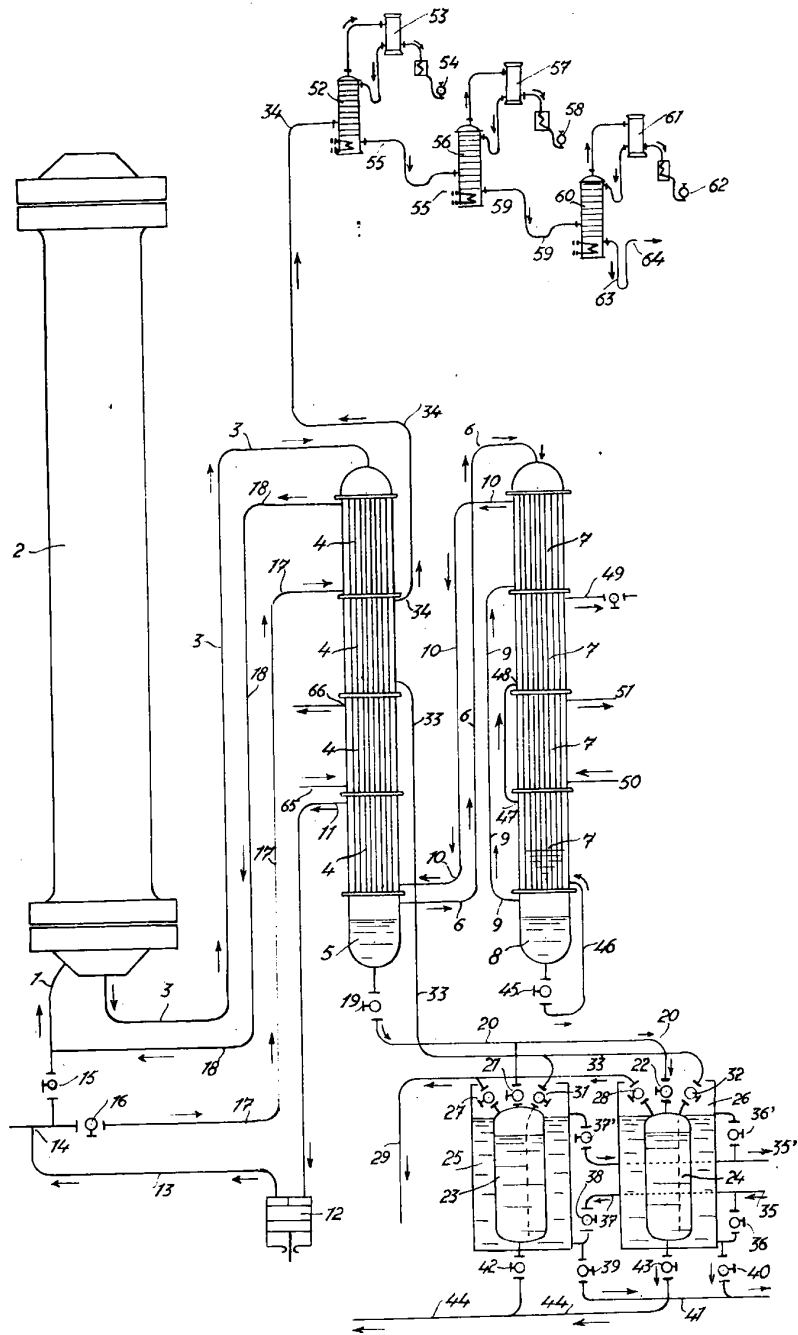


- 13 -

Consta la presente memoria de trece hojas foliadas, escritas por una sola cara.

Barcelona, 3 de Marzo de 1926.

P. p. de D. Georges PATART,



ESCALA VARIABLE

Barcelona 2 de Mayo 1926

*Boer*