

Caso 99

PATENTE ESPAÑOLA
de invención

MEMORIA

Descriptiva sobre *Un procedimiento para la hidratación
de las cianas.*

FOR

Les Usines de Melle
Société Anonyme

DE

Saint-Séver-le-Melle,

Deux Sèvres,

Francia



PATENTE DE INVENCION.
=====

Cas. 99.
=====

Memoria descriptiva

sobre

"Un procedimiento para la hidratación de las oleínas".

====

Solicitantes: LES USINES DE MELLE, Société Anonyme,
residentes en Saint-L ger-les-Melle,
Deux Sèvres, Francia.

====

- Constituye un método ya conocido la transformación directa de las oleinas en alcoholes correspondientes, haciéndolas absorber en soluciones hidratantes generalmente constituidas por soluciones acuosas calientes de ácido sulfúrico.
5. En particular, WIBAUT y DICKMANN (Koninjljke Akademie Van Wetenschappen T.C. Amsterdam 24 Marzo 1923 Vol. 26 p. 321), han puesto de manifiesto la posibilidad de preparar alcohol etílico haciendo pasar etileno en una pequeña torre regada por una solución acuosa de ácido sulfúrico de 65% de H^2SO^4
10. y conducida a una temperatura de 150 a 160 . Al salir de la torre, el etileno no absorbido arrastra consigo una pequeña cantidad de vapores de alcohol y de agua. Después del enfriamiento del gas se recoge un destilado que contiene 0,21 gramos de alcohol por cada 5 litros de etileno puesto en circulación.
15. Los autores, subrayando la extrema lentitud de la



reacción sacan de ello la conclusión de que la misma no presenta interés desde el punto de vista práctico. Sin embargo, como quiera que desde el punto de vista económico, la fabricación de los alcoholes partiendo de las oleinas, presenta verdadera importancia se han realizado numerosos esfuerzos para conseguir que la reacción de WIBAUT & DICKMANN alcance un rendimiento industrial.

Para aumentar la velocidad de la reacción, la mayor parte de los autores, han recurrido a un enorme acrecentamiento de la presión. Así, determinados inventores han propuesto presiones que alcanzan hasta 200 a 250 kilos por centímetro cuadrado, (vease por ejemplo la patente francesa nº 729.765 de 14 de Enero de 1932), pudiendo alcanzar incluso hasta 700 kilos (vease la patente francesa nº 786.687 de 5 de Marzo de 1935, página 2 línea 80); estos métodos presentan el inconveniente de imponer muy crecidos gastos de bombaje y el uso de aparatos muy costosos.

Otros inventores han propuesto la utilización de soluciones sulfúricas mucho más concentradas, pero se vuelve entonces a la reacción clásica de Berthelot que exige una operación intermedia para hidrolizar los sulfatos ácidos de alcoholos transitoriamente formados. Se tropieza sobre todo con la formación de reacciones secundarias de un modo particular en el momento de la concentración del reactivo hasta el estado inicial. También este reactivo llega rápidamente a encontrarse fuera de servicio, inconveniente grave, llegándose con ello a un precio de venta prohibitivo para esta forma de trabajo.

El presente invento tiene por objeto un procedimiento gracias al cual se consigue la hidratación de las oleinas



tales como el etileno, el propileno u otras, solas o en mezcla con gases inertes, efectuando un trabajo a la presión atmosférica o a una presión poco elevada y utilizando un licor hidratante conducido constantemente a su estado inicial en vista de su reutilización indefinida.

50. El procedimiento objeto del invento se caracteriza por una cualquiera de las particularidades que más adelante serán enunciadas pudiendo tales particularidades ser adoptadas por separado o siguiendo las diversas combinaciones posibles.

55. Una de las particularidades del procedimiento objeto de la invención de que se trata, es la siguiente: se efectúa sistemáticamente la puesta en contacto del gas a base de oleína y de la solución hidratante caliente en las condiciones propias para asegurar una vasta superficie de contacto entre el gas y el líquido, pero en lugar de contentarse para esto con hacer pasar una corriente de gas a través de una lluvia de líquido como en el procedimiento conocido, se practica sistemáticamente una serie de puestas en emulsión del gas en el líquido, es decir, que se emulsiona tan finamente como es posible el gas virgen en una solución hidratante que haya sido emulsionada precedentemente al contacto de gas empobrecido en oleína. Esta operación se repite con la emulsión así obtenida y gas un poco menos empobrecido y se prosigue el tratamiento de la misma manera por emulsiones sucesivas enriqueciendo gradualmente la solución hidratante en oleína y en alcohol correspondiente y empobreciendo progresivamente el gas en oleína.

70. Para la puesta en práctica de esta fase del procedimiento se puede recurrir a emulsionadores apropiados que

75.



se montan en batería, (los elementos de la batería pueden estar uno al lado del otro, en columna, etc...) y se les une de manera que la solución hidratante y el gas a base de oleina circulen a contracorriente a través de la batería,

80. En la práctica, se tiene interés en operar de la manera siguiente: un licor hidratante, la composición del cual precisaremos más adelante, se hace circular en una batería de cubas, cada una de las cuales está provista de una turbina que permite emulsionar finamente, en el líquido
85. que contiene, la oleina gaseosa que forma la atmósfera de la cuba. De esta manera se realiza instantáneamente un contacto íntimo de los dos fluidos, sin necesidad de añadir materias extrañas como se ha preconizado en la patente francesa nº 749.951 de 2 de Febrero de 1933, (página 2, lí-
90. neas 45 y siguientes) o sin tener que recurrir a los artificios poco eficaces propuestos por determinados autores, (patente francesa nº 786.687 precedentemente citada, página 4, líneas 68 y siguientes).

- Las turbinas tienen también por efecto aspirar
95. el líquido que, por desbordamiento, sale de la cuba precedente y asegurar así la circulación del baño hidratante de una extremidad a otra de la batería.

- El gas que contiene la oleina a tratar, se hace circular en sentido contrario. Esta oleina se encuentra
100. entonces metódicamente disuelta y transformada en alcohol en el licor hidratante previamente calentado a la temperatura deseada.

- Por el contrario de lo que generalmente se había imaginado hasta ahora (véase por ejemplo la patente francesa
105. nº 786.687, ya citada, página 3, líneas 19 y siguientes) se



- 5 -

ha visto que la velocidad de reacción depende estrechamente de la concentración de la oleina en el gas a tratar; en efecto, bajo la única condición de que se lleve a cabo la agitación necesaria y suficiente, la velocidad de transformación de la
110. oleina es proporcional a su presión parcial en la mezcla gaseosa tratada.

Partiendo de esta ley de acción, es posible, mediante un cálculo matemático muy simple determinar por anticipado el número de cubas a poner en obra, sus capacidades respectivas y finalmente la cantidad horaria de licor hidratante
115. que debe hacerse circular conociendo los factores siguientes:

- a) Porcentaje de oleina en el gas a tratar.
- b) Velocidad de paso del gas a tratar.
- c) Acción disolvente específica de la solución
120. hidratante sobre la oleina supuesta pura y a la presión atmosférica.

d) Grado de agotamiento en oleina que se desea conseguir en el gas a desechar.

Otra particularidad del presente invento se deriva
125. del descubrimiento hecho por los solicitantes de que, para evitar las reacciones secundarias que conducen finalmente a pérdidas de rendimiento o a la destrucción del reactivo hidratante, era necesario recoger lo más rápidamente posible el alcohol formado con el fin de evitar su acumulación en el
130. reactivo.

Esta particularidad del invento, consiste en regular el suministro de la solución hidratante de tal manera que la proporción de alcohol en potencia en el líquido que sale de la batería no exceda del 5%, proporción por encima de la cual
135. aparecen las reacciones secundarias, y que varía por lo demás



según el grado de agresividad de las soluciones hidratantes utilizadas y la naturaleza de las oleinas tratadas. La separación rápida del alcohol permite además conservar constantemente al licor hidratante su reactividad máxima.

140. La separación del alcohol puede llevarse a cabo de manera práctica sin que sea necesario diluir el reactivo ni hacerle sufrir una hidrólisis previa, enviando, una vez degasificada, la solución hidratante que sale de la batería, por ejemplo, a una columna en la que un gas inerte y caliente
145. circula a contracorriente. Es de interés que este gas esté animado de una elevada velocidad durante su paso a través de la columna; cuando ya está saturado de vapores alcohólicos al contacto del licor hidratante, se le hace atravesar un refrigerante en el cual se enfría lo que provoca la condensación de la mayor parte de los vapores hidroalcohólicos de
150. que se encontraba cargado. Desde allí el gas puede ser tomado nuevamente recalentado, "acondicionado" por asignación de vapor vivo y vuelto a enviar en circuito cerrado hacia la base de la columna de desalcoholización y así sucesivamente.
155. En cuanto a la solución hidratante, después de haber pasado por la columna de desalcoholización se la puede enviar nuevamente a la batería de cuba por ejemplo, por aspiración y utilizarla otra vez para disolver e hidratar la oleina contenida en el gas tratado, después de haberle adicionado
160. una cantidad de agua conveniente destinada a compensar la cantidad que se haya fijado sobre la oleina, así como la cantidad expulsada en el curso de la desalcoholización y restablecer así la concentración inicial del baño. Es ventajoso que esta adición de agua tenga lugar en la misma cima
165. de la columna de desalcoholización.

El volumen de la columna de desalcoholización y la velocidad de circulación del gas inerte y caliente, se establecen de manera que la casi totalidad del alcohol pueda ser llevada a la destilación, mientras en la columna tiene lugar el paso del licor hidratante. Quedando así realizada la desalcoholización sin que se llegue a la temperatura de ebullición del licor hidratante, la acción es muy suave y no se producen reacciones secundarias.

La separación del alcohol puede igualmente realizarse por inyección de vapor recalentado en el basamento de la columna de desalcoholización. No obstante, en este caso se produce una ligera dilución del ácido del baño hidratante. Se concentra entonces este último, por ejemplo en una cuba análoga a las que han sido preconizadas para la hidratación y cuya cuba está encargada, esta vez, de emulsionar el licor hidratante caliente con un gas inerte insuflado a una velocidad conveniente a través de la masa líquida de la cual debe extraer el agua necesaria para remontar su proporción a un valor tal que sea utilizable de nuevo para la hidratación de la oleína en la batería de absorción.

Como gas inerte destinado a servir de fluido transportador de alcohol tomamos con preferencia los gases poco solubles en el agua y por consiguiente poco solubles en los licores hidratantes utilizados y asimismo aquellos que presentan las mejores calidades desde el punto de vista del cambio calorífico. Desde este punto de vista la elección del hidrógeno es particularmente aconsejable, pero puede también utilizarse el ázoe, el metano o también los gases inertes que acompañan a la oleína a hidratar, solos o mezclados.



- 8 -

Por último gracias al conjunto de las disposiciones preconizadas en lo que antecede se puede producir, de una manera continua y con elevados rendimientos, alcoholes a partir de las oleinas correspondientes utilizando tan solo
200. una cantidad reducida de reactivo hidratante regenerado sin cesar y puesto en circulación rápida a contracorriente con el gas a tratar.

Aunque a la presión atmosférica la producción de una instalación dada de aparatos resulte de por sí satisfactoria, la velocidad de trabajo se acrecenta aumentando algo
205. la presión reinante en los aparatos. En la práctica, es indicado sin embargo, no rebasar mucho una presión de 20 a 25 Kilos por cm^2 para no aumentar exageradamente el precio de la instalación.

En lo que se refiere al licor hidratante a utilizar aunque de acuerdo con el presente invento puedan ser adecuadas soluciones acuosas sulfúricas que alcancen de 60 a 85% de SO_4H_2 debiendo regularse su concentración en función de la temperatura de reacción escogida y de la oleina a hidratar, es preferible no obstante utilizar licores sulfúricos que tengan en
210. solución sulfatos o bisulfatos solubles.
215.

En el procedimiento objeto del presente invento, el gran interés que ofrece la utilización de tales licores hidratantes, consiste en permitir una eliminación más rápida
220. del alcohol en el momento de la insuflación del gas inerte en el licor caliente. Por lo demás, se ha visto que las soluciones acuosas sulfúricas cargadas de sales, actúan de manera más suave sobre las oleinas sensibles a la polimerización o tendentes a dar lugar a estas reacciones secundarias.

225. No se rebasa el cuadro del presente invento añadiend



a las soluciones sulfúricas así definidas ciertos ácidos orgánicos sulfonados como el ácido benceno sulfónico considerados a justo título como excelentes reactivos de hidratación lo mismo que ciertos catalizadores, sales de plata, de cobre, 230. de mercurio, etc...

Con el fin de hacer comprender más fácilmente la forma de poner en práctica el invento, vamos a dar a título puramente ilustrativo algunos ejemplos de ejecución que serán descritos con referencia a los dibujos adjuntos los cuales 235. se indican también a título de ejemplo.

La Fig. 1 es un esquema general de la instalación o conjunto de aparatos.

La Fig. 2 es un esquema más detallado.

La Fig. 3 representa una variante de realización 240. de la batería de cubas representada en la Fig. 2.

EJEMPLO 1.

Sea a tratar un gas conteniendo 40% de propileno y 60% de propano en vista de la producción de isopropanol.

Se envía el gas a razón de 50 m³ por hora a una 245. batería compuesta de nueve cubas, 1, 2, ..., 9, cada una de las cuales posee una capacidad útil de 500 litros, (Fig. 2). El gas es conducido por el tubo 10 a la cuba 9, circula luego de cuba en cuba y sale por el tubo 11 gobernado por una llave de reglaje 12. Cada cuba posee una turbina 13 construida de 250. manera que permita la emulsión perfecta del líquido y del gas que constituye la atmósfera de la cuba.

En el extremo izquierdo de la batería se hace llegar a la cuba 1 por el tubo 14 que gobierna el grifo 15, a la velocidad de 1.100 litros por hora, una solución de ácido 255. sulfúrico conteniendo 60% de SO⁴H² y calentada previamente



- 10 -

- a 100°. Un kilo de esta solución es capaz de disolver 16 litros de propileno por hora a condición de que la misma sea violentamente emulsionada en una atmósfera de propileno puro a la presión ordinaria. Como en el caso actual la concentración en
260. propileno del gas que circule en la batería es igual o inferior a 40%, la acción del licor hidratante se encuentra proporcionalmente reducida; resulta, sin embargo, suficiente para que en total se disuelvan en la batería 18,5 m³ de propileno por hora.
265. Por el tubo 11 se evacúan 31,5 m³ de gas conteniendo solamente 5% de propileno.
- El ácido sulfúrico que circula por desbordamiento de cuba en cuba gracias a la aspiración de cada una de las turbinas, sale finalmente de la cuba 9 cargado de alrededor de
270. 3% de isopropanol. Una vez degasificado en una cuba 16 se envía a una columna de desalcoholización 17 en la cual circula a contracorriente con hidrógeno caliente encargado de arrastrar el alcohol. El hidrógeno es puesto en movimiento con ayuda de un ventilador 18 que le obliga a circular en
275. circuito cerrado. Puesto en contacto íntimo con el líquido de la columna cuya temperatura está mantenida a 100° se carga de vapores hidroalcohólicos. Un espumador 19 permite retener las partículas de solución hidratante que han podido ser arrastradas mecánicamente por la corriente gaseosa. El gas es entonces
280. conducido a 20 donde los vapores hidroalcohólicos se condensan, a continuación después de haber pasado por un recalentador 21 y luego de haber recibido eventualmente una inyección de vapor vivo por el tubo 22, con el fin de evitar una evaporación de agua demasiado grande en la columna de
285. desalcoholización 17, el calentamiento de la cual es general-



- 11 -

mente difícil de realizar, el gas inerte así "acondicionado" vuelve a esta columna 17 para continuar indefinidamente el recorrido de su circuito.

En cuanto al destilado o producto de destilación recogido en la base del condensador 20 en un recipiente intermedio 23, es enviado a la parte media de una columna de rectificación 24 en cuya cima y por 25 se retira isopropanol concentrado a la velocidad de 62 litros por hora contado en alcohol puro.

La solución hidratante que sale por la base de la columna de desalcoholización 17 contiene menos de 0,5% de alcohol. Su concentración en ácido sulfúrico se ajusta eventualmente bien añadiéndole agua hirviendo procedente de la base de la columna de rectificación 24, bien por el contrario forzando la insuflación y el calentamiento del gas inerte en circulación. El calentamiento del reactivo a la temperatura deseada, se asegura mediante serpentines colocados en las cubas de la batería así como en la cuba de desgasificación 16 y en caso necesario en la misma columna 17. Así, la solución hidratante es conducida de nuevo a su estado inicial y puede servir mucho tiempo, puesto que no existe formación de ninguna reacción secundaria y, en particular, no se comprueba producción de gas sulfuroso, lo que demuestra que el ácido sulfúrico no interviene como agente de oxidación, contrariamente a lo que ocurre con mucha frecuencia en la mayoría de los otros procedimientos.

EJEMPLO 2.

Segun este ejemplo, en vez de utilizar cubas separadas como en el Ejemplo 1, se emplean cubas soldadas conjuntamente o constituidas por tabicación apropiada de un



depósito lo que facilita su construcción, (vease Fig. 3).

Además, se resuelve el problema siguiente:

Se desea transformar por hora en alcohol isopropílico el propileno contenido en 100 m³ de una mezcla propano-
320. propileno a 20% de oleína, consintiendo en dejar en los gases no utilizados 5% de propileno.

El trabajo se efectúa bajo la presión de 10 Kgs. por cm² con ácido sulfúrico a 65% a una temperatura de 50°. A este efecto, se utiliza una batería de cinco cubas que
325. contiene 500 Kgs. de baño hidratante. Se forman así 37 Kgs. de isopropanol por hora; se regula la circulación de ácido en la batería para tener a la salida una cifra de 3% de isopropanol en el ácido.

EJEMPLO 3.

330. Vamos a tratar una mezcla gaseosa que contiene 75% de etileno y 25% de etano. Se opera bajo una presión de 25 Kgs/cm² utilizando a 130° un baño hidratante que contiene:

1 parte en peso de ácido sulfúrico a 80%.

335. 1 parte en peso de bisulfato de potasio.

La velocidad de disolución del etileno en una mezcla semejante es de 40 m³ por hora por tonelada de baño.

La batería de hidratación comprende siete elementos cada uno de los cuales contiene 800 Kgs. de solución hidra-
340. tante. Esta circula a la velocidad de 4950 Kgs/hora. La desalcoholización efectuada con el etano suministra un destilado de 13° Gay Lussac y así se fabrican 150 Kgs/hora de alcohol etílico.

Sin la utilización de bisulfato de potasio en el
345. baño hidratante, la graduación del destilado no es más que de



6 a 7ª Gay-Lussac.

No puede considerarse rebasado el marco del invento aportando a los aparatos descritos ciertas modificaciones, en particular si para la batería se utilizan elementos, la
350. capacidad de los cuales vá decreciendo de un extremo al otro.

Igualmente pueden utilizarse varios grupos de cubas (separadas o reunidas como en la Fig. 3), estando asegurada la metodicidad de contacto entre el líquido hidratante y la oleina, ya sea en el interior de cada grupo, ya sea entre los
355. diferentes grupos así constituidos.

Tampoco debe considerarse que se sobrepasa del cuadro del invento practicando recuperaciones de calor entre diferentes puntos de la instalación. Así, por ejemplo, las calorías contenidas en potencia en los vapores que salen de
360. la columna de desalcoholización 17, pueden ser utilizadas para el calentamiento previo de los gases soplados por el ventilador o también para el calentamiento de la columna de rectificación 24.

N O T A.

365. Describas suficientemente la naturaleza del invento y su realización en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones antedichas son susceptibles de ligeras modificaciones de detalle sin que se altere el principio fundamental del mismo. También se hace constar que dicho
370. invento se refiere a una patente Francesa de fecha 17 de Noviembre de 1937, señalada con el nº 422.322, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia de dicho invento . por lo que se solicita patente de
375. invención por veinte años en España, "UN PROCEDIMIENTO PARA LA



HIDRATACION DE LAS OLEINAS": caracterizándose por lo siguiente:

380. 1º.- Un procedimiento para la hidratación de las oleinas puras o en mezcla con gases inertes , caracterizado por el hecho de que el gas a tratar se emulsiona tan finamente como sea posible en la solución hidratante, preferentemente de una manera metódica por una serie de puestas en emulsión sucesivas, que se regula la velocidad de paso del baño hidratante de tal modo que la proporción de alcohol formado en dicha solución no exceda del 5% y que el alcohol se separe inmediatamente después del tratamiento de absorción preferentemente por arrastre, con ayuda de un gas inerte ligero y poco soluble en el agua, particularmente el hidrógeno, en condiciones de temperatura y de presión tales que la solución mencionada no sea llevada a la ebullición.

390. 2º.- Un procedimiento según lo especificado en la reivindicación anterior caracterizado por el hecho de que la absorción se efectúa en una batería de cubas reunidas en aproximación gradual y cada una de las cuales contiene una turbina o dispositivo de acción análoga que sirve para emulsionar finamente los gases en el líquido y puede además provocar o facilitar el traslado de líquido de una cuba a la otra.

400. 3º.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que se separa del alcohol el agua arrastrada simultáneamente por el gas inerte y se la utiliza en parte para restablecer la solución hidratante en su concentración primitiva, con el fin de volver a utilizarla para la absorción de nuevas cantidades de oleinas.

405. 4º.- Un procedimiento según una cualquiera de



las reivindicaciones precedentes caracterizado por el hecho de que después de la separación del alcohol y del agua arrastrada, se toma de nuevo el gas inerte, se le recalienta y de preferencia se le adiciona una cantidad conveniente de vapor de agua para hacerle apto para la separación de nuevas cantidades de alcohol.

5º.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que, como solución hidratante, se utilizan las soluciones acuosas sulfúricas con adición de sales muy solubles tales como los sulfatos o los bisulfatos.

6º.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que las operaciones se ejecutan total o parcialmente a una presión moderada que no exceda sensiblemente de 25 Kgs. por cm^2 .

"Un procedimiento para la hidratación de las oleinas" según queda substancialmente descrito en la presente memoria e ilustrado en los dibujos que se acompañan.

Esta memoria consta de quince hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 16 de Noviembre de 1938.

LES USINES DE MELLE,
Société Anonyme.

[Handwritten signature]
P.P.

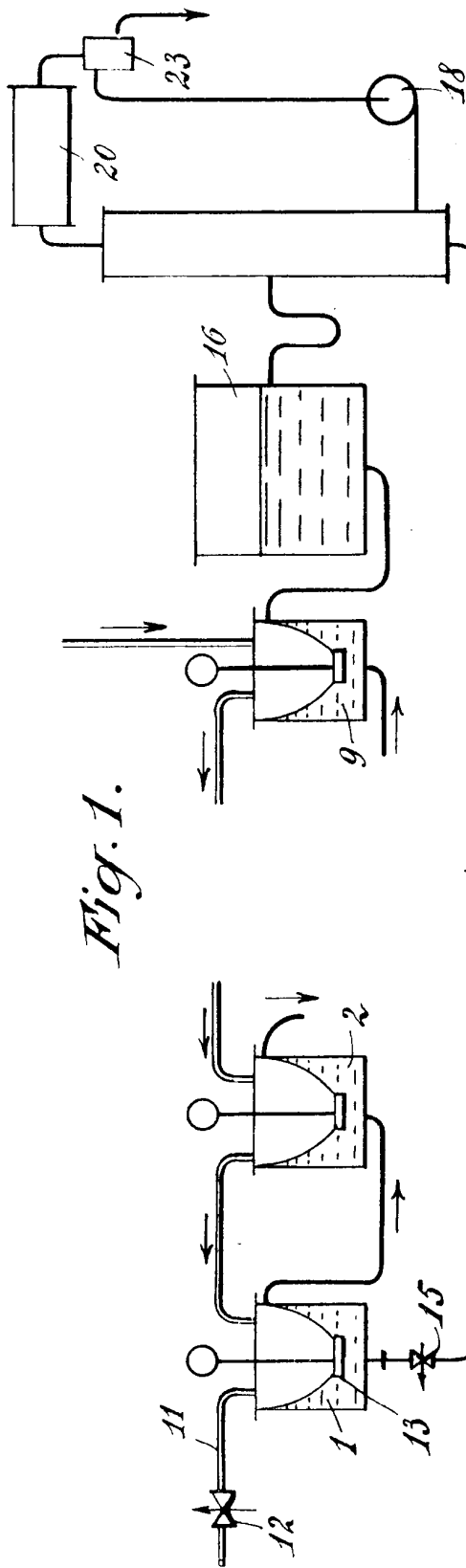


Fig. 1.

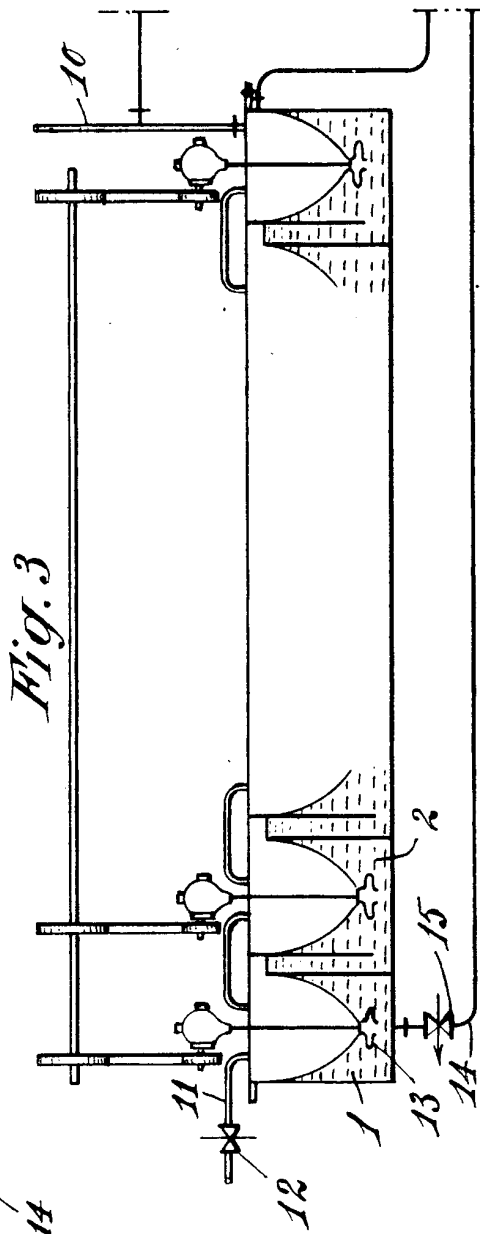


Fig. 3.



Madrid, le 15 Janvier 1888.

LES USINES DE MEIJE, Société Anonyme.

F.P.

Carria Lopez

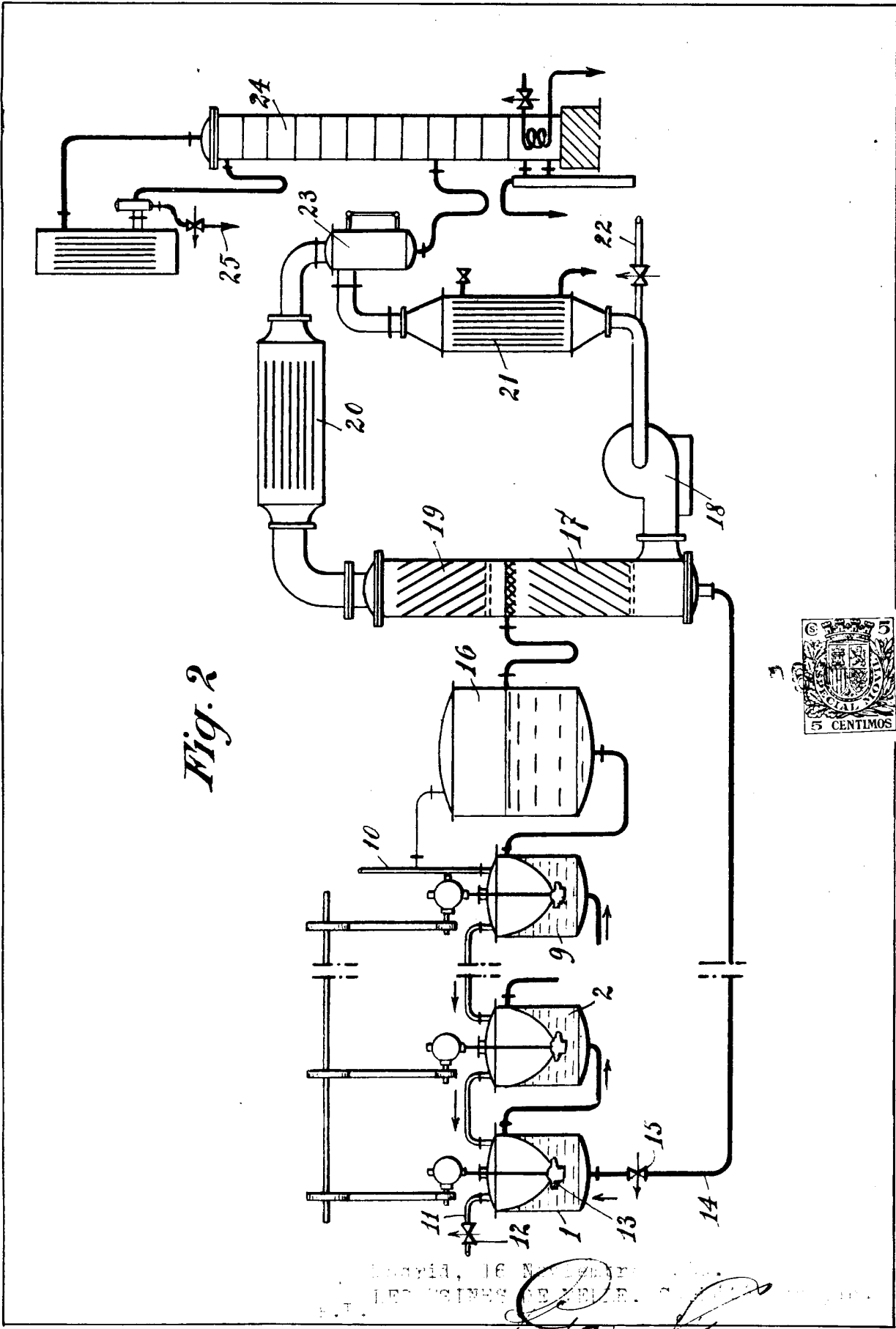


Fig. 2



Les Usines de l'Élie, 16 N. ...
LES USINES DE L'ÉLIE.
S.T.

Garra