

28 MA



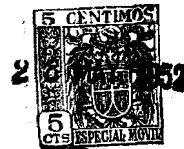
203736

MEMORIA DESCRIPTIVA
DE LA
PATENTE DE INVENCION

que por 20 años, para España y sus Posesiones, se solicita a favor de las Firmas RUHRCHENIE AKTIENGESELLSCHAFT y LURGI GESELLSCHAFT FÜR WÄRMETECHNIK m.b.H., ambas de nacionalidad alemana, domiciliadas en Oberhausen-Holten y en Frankfurt am Main-Heddernheim, respectivamente, en Alemania, por: "PERFECCIONAMIENTO INTRODUCIDO EN EL PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DE LAS COMBINACIONES OXIGENADAS CONTENIDAS EN LAS MEZCLAS CON LOS CARBUROS DE HIDROGENO".-

-o-o-o-o-o-

Es comunmente sabido, que se puede obtener en la hidrogenación catalítica del óxido de carbono mediante la selección de un determinado catalizador y su empleo en condiciones previstas productos primarios en los cuales existen además del carburo de hidrógeno también considerables cantidades de alcoholes, ésteres, aldehidos, ácidos y otros componentes más. Para el tratamiento de susodichas mezclas



- 2 -

203736

ofrecen los ésteres contenidos en estas grandes dificultades, pues la separación de los alcoholes de los hidrocarburos presentes es normalmente perturbada por los indicados ésteres, en cuya consecuencia se realiza con mucha dificultad la extracción selectiva o la destilación azeotrópica. Se ha propuesto para la elaboración de estas mezclas el desdoblamiento de los ésteres por medio de un tratamiento con lejía de potasa o lejía de sosa, formándose durante el indicado procedimiento ácidos grasos, v.gr. sebato de sal. Pero se pudo comprobar, que el empleo de la lejía de sosa, producto muy barato por cierto, no es aconsejable, pues se obtiene durante el proceso químico jabones consistentes que forman con los hidrocarburos de cadena larga emulsiones, por lo cual se logra su separación de los productos de la reacción únicamente con grandes dificultades. Hay peritos en la materia que aconsejan una saponificación en temperaturas elevadas, aumentándose durante el proceso simultáneamente la presión hasta un punto en el cual aún no evaporicen los componentes de la mezcla y separándose a continuación los componentes evaporables anteriormente indicados por destilación que se origina en consecuencia de una disminución de la presión.

Se ha encontrado que se logra con facilidad la neutralización y el desdoblamiento de los ácidos y ésteres contenidos en las mezclas del alcohol y de hidrocarburo, en especial en los productos de la hidrogenación catalítica del óxido de carbono, mediante la saponificación con hidróxido de sodio en temperaturas elevadas, aumentándose simultáneamente durante el proceso químico la presión de tal manera, que no evaporicen los componentes de la mezcla, si la cantidad del hidróxido de sodio que se emplea

2
5
6
ESPECIAL MOVIE

- 3 - 203736

40 para la indicada saponificación no excede el 20% de la
teoría con relación al índice de esterificación y de neu-
45 tralización de la mezcla, separándose por fin la capa acuosa
y alcalina con el alcohol soluble en agua de la capa
de aceite superpuesta en temperaturas que son iguales que
aquellas, que se empleó para el desdoblamiento del éster,
50 precediendo en los casos necesarios a la mencionada separación
una filtración previa a presión de los óxidos metálicos
precipitados.

Con grandes ventajas se efectuará el desdoblamiento
de los ésteres con lejía de sosa en presencia de alcoho-
55 les bajos con 2 a 5 átomos de carbono. Los mencionados alcoholes
obran durante la saponificación del éster como promotores
y medios disolventes de la lejía de sosa acuosa y de los
ésteres no solubles en agua; estos alcoholes activan por lo
tanto la formación de una emulsión. Pero lo notable es, que
60 dichos alcoholes tienen también los efectos de un destructor
de la emulsión desde el momento en el cual se ha realizado
la reacción química. Por lo tanto es su presencia durante el
desdoblamiento de los ésteres y después del desdoblamiento
de los ésteres muy ventajosa, adicionándose en determinados
65 casos estos alcoholes a la mezcla antes de proceder al
desdoblamiento de los ésteres. Para conseguir con rapidez y
perfección los fines previstos, se formará de toda la mezcla
que se compone de alcoholes y hidrocarburos, inclusive el agua
de la reacción obtenida durante la hidrogenación del óxido de
70 carbono, y el hidróxido de sodio que se necesita para la
neutralización y desesterificación una emulsión, agitando
todos los componentes íntimamente y adicionándose en los
casos de necesidad alcoholes bajos con un índice de "G"
entre 2 - 5.



1952

- 4 203 736

70 El tratamiento de la capa oleosa que se separó de la capa acuosa y alcalina, empieza con un lavado de agua de presión precalentada, realizándose dicho lavado en temperaturas en las cuales se efectúa el desdoblamiento del éster. A continuación se efectuará otro lavado bajo las mismas condiciones, empleándose un agua al cual se adicionan 30 - 50 partes de alcoholes bajos solubles en agua y pertenecientes al tamaño de moléculas $C_1 - C_5$, p.ej. metanol, etanol, propanol, y otros. A discreción se efectuará un lavado con agua de presión pura, pudiéndose destilar a continuación la capa de aceite lavada en presiones normales y después al vacío.

75

80

85 Se aumentará considerablemente el rendimiento en alcoholes, si se trata las olefinas, contenidas en la capa de aceite lavada y librada de parafina sólida, según los métodos de la llamada oxo-síntesis. En este caso se transforman las olefinas a causa de la adición del óxido de carbono y hidrógeno por medios catalíticos en aldehidos, empleándose durante el proceso químico en cuestión presiones y temperaturas aumentadas; v.gr. se forma la olefina. Estos aldehidos obtenidos por la formilación anteriormente mencionada pueden ser transformados en alcoholes por medio de la hidrogenación correspondiente.

90

95 A continuación se desdoblará y se separará los alcoholes obtenidos de los hidrocarburos saturados restantes por medios conocidos como lo es p.ej. la extracción selectiva o destilación azeotrópica.

Los alcoholes crudos que se obtuvo por los medios anteriormente mencionados, v.gr. por la separación de los carburos de hidrógeno, son insolubles en agua y con-



100

tienen parcialmente alcoholes no saturados y ketonas. Estos alcoholes no saturados pueden ser transformados en alcoholes saturados por medio de una hidrogenación en condiciones suaves; simultáneamente se transformarán las ketonas en alcoholes secundarios.

105

La separación de los alcoholes que se obtuvo por medio de la mencionada hidrogenación en condiciones suaves y que proceden de los carburos de hidrógeno que aún pueden existir en pequeñas cantidades, se efectuará de tal manera, que son disueltos en una mezcla de alcohol y agua, separándose a continuación por destilación una parte de la mezcla de alcohol y agua de los restos de los hidrocarburos.

110

La solución acuosa y alcalina que se quitó durante el desdoblamiento del éster en las condiciones indicadas como capa inferior, se enfría ante todo, obteniéndose durante el mencionado proceso de refrigeración una nueva estratificación de la masa. La capa superior de estos estratos nuevos contiene alcoholes superiores y es separada del estrato inferior el cual contiene las aguas alcalina del lavado y las aguas de reacción; esta capa que resta puede ser tratada nuevamente y se obtendrá después de su destilación los alcoholes bajos insolubles en agua contenido en ella.

115

120

Pero aún se quedan después de la separación de los alcoholes insolubles en agua por medio de la mencionada destilación en las aguas de reacción y lavado determinadas cantidades de ácidos grasos que se puede obtener en forma seca después de la evaporación del agua. Hay la posibilidad de transformar dichos ácidos grasos, v.gr. sebato de sales, en las sales sódicas de estos ácidos y en ácido graso bruto por medio de un tratamiento con ácidos fuertes gaseosos. Los mencionados ácidos grasos brutos contienen ácidos

125

130



- 6 - 203736

135 minerales y tienen que ser por lo tanto tratados nuevamente; este tratamiento posterior se realiza de la manera siguiente: se tratan los ácidos grasos brutos que contienen un ácido mineral con sales sebáceas secas cuya cantidad corresponde al contenido en ácidos, consiguiéndose de tal modo la neutralización aquellos.

Ensayo:

140 Se introdujo en un autoclave de 30 litros 9.460 g agua de reacción con un índice de saponificación de 37; 7.430 g agua fría de condensación con un índice de saponificación de 23 y 1.116 g agua caliente de condensación con un índice de saponificación de 9; en total se introdujo 17.996 gramos de óxido-productos con 456 gramos de hidróxido de sodio, realizándose la introducción de un modo químicamente puro (120 % del índice de saponificación) y calentándose la mezcla hasta 200°, agitándose toda la masa líquida durante su calentamiento. Una vez alcanzada la temperatura anteriormente mencionada se desconectó el dispositivo de la agitación y quitándose después de 5 minutos la capa acuosa y alcohólica por medio de una vela de filtro. 145 Se obtuvo 8.630 com. de una solución salina acuosa y alcohólica, sobre la cual flotaban 160 com. alcoholes insolubles en el agua.

150 a continuación se introdujo en la autoclave 2 litros de agua caliente, removiéndose durante 15 minutos la capa oleosa residual a 180 - 200° con el agua. Después se quitó nuevamente la parte acuosa con la ya mencionada vela de filtro, obteniéndose 2.260 com. de una solución saponificada. Esta segunda solución se mezcló a continuación con la solución acuosa y alcohólica que se quitó con anterioridad. 155 160



1952

- 7 203736

165

La capa de aceite que permaneció en la autoclave fué filtrada y después destilada, empleándose para dicho fin una presión normal y temperaturas hasta 200° C; a continuación proseguía la destilación bajo vacío hasta una temperatura de 380° en 760 mm. Como residuo de la destilación en temperaturas superiores a 380° se quedaron 1085 gramos de parafina con los índices característicos siguientes:

170

Indice	N	0
x	E	0
	OH	20
	J	10
	CO	3

175

Las materias destiladas que se obtuvo se componia de : 5.470 com. partes oleosas y 740 com. partes acuosas hasta 200° C, además se obtuvo 2.930 com. partes oleosas en temperaturas entre 200 - 380° C. Los índices característicos de los componentes oleosos eran como sigue:

180

		<u>Indice de</u>					
hasta 200° C:	N	E	OH	J	CO	D ₂₀	
oleoso:	0	0	272	100	17	0,736	
acuoso:	0	0	428	0	0	0,941	
de 200 - 380°:	0	0	169	39	18	0,805	

185

Las materias destiladas obtenidas fueron a continuación formuladas por la adición catalítica de gas de agua en presencia de combinaciones de cobalto, hidrogenado autoseguido con medios de la hidratación los productos de la formulación con hidrógeno en presencia de agua. Se obtuvo aproximadamente 8.900 com. del producto de formulación que corresponden a 7.200 g, teniendo el producto anteriormente mencionado los siguientes índices característicos:

190



- 8 -

203736

	Indice	N	0
		E	1
		OH	361
		J	1
195		CO	2
		D ₂₀	0,808

Se extrajo este producto en forma continua con 42 litros etanol de 70 vol.-% en tres etapas en una relación 1 : 4. La temperatura estaba cerca de 35° C; se trató aproximadamente 500 com. alcohol bruto / hora. Se obtuvo 49,8 litros del extracto y 0,834 litros de materia refinada. El extracto se destiló en un dispositivo especialmente construido para dicho fin que tenía la forma de una vejiga, con una temperatura de cabeza de 85° hasta que se obtuvo 25,9 litros de líquido destilado; en la vejiga se quedaron 21,55 litros de residuos. Este residuo se componía también de dos capas, teniendo la capa superior 7,95 litros alcoholes con los índices característicos siguientes:

	Indice	J	1
210		N	1
		E	1
		OH	492
		CO	2
		D ₂₀	0,833
215		N ₂₀ /D	1,4140

y una capa inferior con 13,6 litros, componiéndose dicha capa de alcohol etílico con aproximadamente 25 vol.-% C₂H₅OH. Esta capa inferior se agregó a los 25,9 litros de materia destilada, obteniéndose de este modo nuevamente una capa oleosa superior de 0,740 litros cuyos índices

220



característicos eran los siguientes:

Indice	N	0
	E	1,2
	OH	25
	CO	2
	D ₂₀	0,727
	N _{20/D}	1,4105

203736

225

230

235

240

245

250

La arriba mencionada capa superior se componia de hidrocarburos y pequeñas cantidades de alcohol etílico. De la capa inferior se obtuvo aproximadamente 39 litros de alcohol etílico de 70 %, empleándose éste de nuevo para otra extracción. El material refinado en una cantidad de 0,834 litros se destiló hasta 105° para eliminar el etanol disuelto en él, obteniéndose 95 com. alcohol etílico acuoso. En la misma destilación se obtuvo también 62 gramos de gasolina que se adicionó nuevamente al material refinado. Por lo tanto hay en el proceso químico que nos ocupa un rendimiento de material refinado : 1.234 gramos con un índice - OH de 34. En el proceso entraron 7.200 gramos con un índice OH de 361. El efecto de extracción estaba por lo tanto aproximadamente en 98,4 %. Los alcoholes brutos eran de aproximadamente 85 %. Los alcoholes extraídos se podía dividir por medio de la destilación fraccionada en estratos cuyo alcohol tenia una cadena de determinada longitud.

La parte alcohólica acuosa que se extrajo del autoclave de 30 litros y la a isolución que se empleó para el lavado, unida ésta con la parte anteriormente mencionada, se destiló hasta que la temperatura de cabeza alcanzó 100°, vaporizándose el residuo acuoso de la destilación tanto tiempo, hasta que éste se quedó seco. Se obtuvo 991 gra-



1952

- 10 - 203736

255

mos sales secas las cuales contenian 859 gramos ácidos grasos bajos procedentes de los compuestos alcalinos. El resto de 132 gramos se componia de sosa procedente del sobrante alcalino de la separación, respectivamente el desdoblamiento del éster. Las sales secas procedentes de los ácidos grasos se trató en el tubo con un flujo seco de gas clorhídrico, empleándose una temperatura de 180° C; se obtuvo 700 gramos ácidos grasos brutos bajos. Estos ácidos grasos brutos se mezcló con sales sebáceas cuyo peso correspondia al 25 % de los ácidos grasos brutos, separándose a continuación por destilación los ácidos grasos del ácido clorhídrico, respectivamente del sal común

260

265

La parafina que se quedó después de la destilación de las capas de aceite se trató con hidrógeno en presencia de catalizadores, obteniéndose después de la hidrogenación y en los casos dados y después de una extracción selectiva adicional parafina pura, como es empleada en la industria.

-REIVINDICACIONES-

270

Se reivindica como de la propia y nueva invención la propiedad y explotación exclusivas de:

275

1.- Perfeccionamiento introducido en el procedimiento para la separación de las combinaciones oxigenadas contenidas en las mezclas con los carburos de hidrógeno, caracterizado por el hecho de que se neutralizan y desdoblan los ácidos y ésteres contenidos en las mezclas de alcohol y de hidrocarburo, en especial en los productos de la hidrogenación catalítica del óxido de carbono, mediante la saponificación con hidróxido de sodio en temperaturas elevadas, aumentándose simultáneamente durante el proceso químico la presión

280



MAY. 1952

- 11 203736

285 de tal manera, que no evaporicen los componentes de la
mezcla, no pudiendo exceder la cantidad del hidróxido de
sodio que se emplea para la indicada saponificación el 20%
de la teoría con relación al índice de esterificación y de
neutralización de la mezcla, separándose por fin la capa
acuosa y alcalina con el alcohol soluble en agua de la
capa de aceite superpuesta en temperaturas que son iguales
a aquellas, que se empleó para el desdoblamiento del éster,
precediendo en los casos necesarios a la mencionada separa-
ción una filtración previa a presión de los óxidos metáli-
cos precipitados.

295 2.- Perfeccionamiento introducido en el procedimiento para
la separación de las combinaciones oxigenadas contenidas
en las mezclas con los carburos de hidrógeno según reivin-
dicación 1, caracterizado por la presencia o la ulterior
adición de alcoholes bajos con 2 - 5 átomos de carbono los
cuales sirven durante la saponificación del éster de media-
dores disolventes entre el NaOH acuoso y los ésteres insolu-
bles en agua, obrando los anteriormente mencionados alcoho-
les después del desdoblamiento del éster también como destruc-
tores de la emulsión.

305 3.- Perfeccionamiento introducido en el procedimiento para
la separación de las combinaciones oxigenadas contenidas
en las mezclas con los carburos de hidrógeno según reivin-
dicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que se for-
ma por agitación una emulsión que se compone por una parte
de la mezcla de alcohol y del carburo de hidrógeno, inclui-
do también el agua de reacción que se obtiene durante la
hidrogenación del óxido de carbono, y todos los productos
310 de la condensación y por otra parte del hidróxido de sodio
que se emplea para la desesterificación y la neutralización,



adicionándose en los casos necesarios alcoholes bajos cuyo índice C pertenece al grupo 2 - 5.

316

4.- Perfeccionamiento introducido en el procedimiento para la separación de las combinaciones oxigenadas contenidas en las mezclas con los carburos de hidrógeno según reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que se lava la capa de aceite en la temperatura en la cual se efectúa el desdoblamiento del éster con agua de presión precalentada, llevándose a continuación susodicho estrato oleoso a una ulterior elaboración.

320

325

5.- Perfeccionamiento introducido en el procedimiento para la separación de las combinaciones oxigenadas contenidas en las mezclas con los carburos de hidrógeno según reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que se elimina de la capa oleosa el alcohol superior mediante agua, adicionándose a ésta 30 - 50 partes de alcoholes bajos del grupo molecular $C_1 - C_5$ p.ej. el metanol, etanol y propanol, solubles en agua, realizándose el procedimiento químico en cuestión en temperaturas aumentadas y bajo presión; un ulterior lavado con agua pura de presión se realizará en los casos en los cuales lo exijan las circunstancias.

330

336

6.- Perfeccionamiento introducido en el procedimiento para la separación de las combinaciones oxigenadas contenidas en las mezclas con los carburos de hidrógeno según reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que se destila la capa oleosa lavada en una presión normal y actoseguido al vacío.

340

7.- Perfeccionamiento introducido en el procedimiento para la separación de las combinaciones oxigenadas contenidas en las mezclas con los carburos de hidrógeno según reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por el hecho de que se trans-



- 345 forma las olefinas contenidas en la capa oleosa lavada y
librada de la parafina sólida en alcoholes por medio de una
formilación y hidrogenación, separándose durante el proce-
dimiento en cuestión los alcoholes obtenidos de los carbu-
ros de hidrógeno saturados residuales.
- 350 8.- Perfeccionamiento introducido en el procedimiento para
la separación de las combinaciones oxigenadas contenidas
en las mezclas con los carburos de hidrógeno según reivin-
dicaciones 1 a 7, caracterizado por el hecho de que se hi-
drogena en condiciones suaves los alcoholes brutos insolu-
bles en agua y desdoblados de los hidrocarburos, con el fin
de transformar los alcoholes no saturados en alcoholes sa-
355 turados y las ketonas en alcoholes secundarios.
- 360 9.- Perfeccionamiento introducido en el procedimiento para
la separación de las combinaciones oxigenadas contenidas
en las mezclas con los carburos de hidrógeno según reivin-
dicaciones 1 a 8, caracterizado por el hecho de que se di-
suelve los alcoholes hidrogenados en condiciones suaves en
una mezcla de alcohol y agua, para conseguir de este modo
la eliminación de los hidrocarburos aún existentes en pe-
queñas cantidades, efectuándose susodicha eliminación por
la separación destilativa de una parte del disolvente com-
365 puesto de agua y alcohol de los restos de los hidrocarburos.
- 370 10.- Perfeccionamiento introducido en el procedimiento para
la separación de las combinaciones oxigenadas contenidas
en las mezclas con los carburos de hidrógeno según reivin-
dicaciones 1 a 9, caracterizado por el hecho de que se en-
fria la capa acuosa y alcalina, separándose la capa supe-
rior que se formó durante el proceso de la refrigeración
anteriormente mencionado y que contiene alcoholes sup-rio-
res, mientras que las aguas alcalinas del lavado y de la



375

reacción, residuales y unidas ambas, serán destiladas para obtener de este modo los alcoholes solubles en agua.

380

11.- Perfeccionamiento introducido en el procedimiento para la separación de las combinaciones oxigenadas contenidas en las mezclas con los carburos de hidrógeno según reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por el hecho de que se se- ca por evaporación las sales sebáceas, que aún existen en el agua alcalina de reacción y en el agua de lavado, des- pués de la separación de los alcoholes solubles, según in- dicaciones anteriores.

385

12.- Perfeccionamiento introducido en el procedimiento para la separación de las combinaciones oxigenadas contenidas en las mezclas con los carburos de hidrógeno según reivin- dicaciones 1 a 11, caracterizado por el hecho de que se transforma las sales sebáceas según indicaciones anteriores, por medio de un tratamiento con ácidos gaseosos muy fuertes, como lo es por ejemplo el ácido clorhídrico.

390

13.- Perfeccionamiento introducido en el procedimiento para la separación de las combinaciones oxigenadas contenidas en las mezclas con los carburos de hidrógeno según reivin- dicaciones 1 a 12, caracterizado por el hecho de que se neu- traliza el ácido de los ácidos grasos brutos mediante un tratamiento con sales sebáceas secas, empleándose éstas en cantidades que estén en concordancia con el contenido total de los ácidos.

395

14.- Perfeccionamiento introducido en el procedimiento para la separación de las combinaciones oxigenadas, según reivin- dicaciones anteriores, caracterizado por consistir esencial- mente en: "PERFECCIONAMIENTO INTRODUCIDO EN EL PROCEDIMIENTO

400

PARA LA SEPARACION DE LAS COMBINACIONES OXIGENADAS CONTENIDAS EN LAS MEZCLAS CON LOS CARBUROS DE HIDROGENO".-

203736 23 1952



- 15 -

Consta la presente memoria descriptiva de quince
hojas numeradas y mecanografiadas en una sola cara.

Madrid 28 mayo de 1952.-

Rodolfo de la Torre
P. P.