

205226



205226

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE LA

PATENTE DE INTRODUCCION

que por diez años, para España y sus Posesiones, se solicita a favor de las Firmas RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT y LURGI GESELLSCHAFT FÜR WÄRMETECHNIK GMBH, de nacionalidad alemana, domiciliadas en OBERHAUSEN - HOLTEN y FRANKFURT AM MAIN, respectivamente, ambas en Alemania (DBR), por:

"PERFECCIONAMIENTO INTRODUCIDO EN EL PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DE LOS ALCOHOLES DE ELEVADO PESO MOLECULAR DE LAS MEZCLAS DE ALCOHOL - HIDROCARBUROS".-

- o - o - o - o -

En la síntesis técnica de las distintas combinaciones de carbono, así como también en la elaboración y el tratamiento del petróleo en estado nativo se obtienen en casos muy frecuentes unas mezclas que contienen no solamente hidrocarburos, sino también considerables cantidades de alcoholes de alto peso molecular con más de 3 átomos de carbono en cada una de las moléculas. También los produc-



10 tos primarios de la hidrogenación catalítica del óxido de
carbono contienen variables cantidades de los mencionados
alcoholes de alto peso molecular e insolubles en agua. Su-
15 sodichas mezclas que se componen de alcoholes y de hidro-
carburos de alto peso molecular son obtenidos p.ej. de los
productos olefínicos, v.gr. de los productos resultantes -
de la hidrogenación del óxido de carbono con catalizadores
15 de hierro, habiéndose tratado dichos productos de la hidro-
genación anteriormente mencionada con catalizadores en al-
tas presiones con gas de agua e hidrogenado a continuación
según métodos conocidos, advirtiéndose que el indicado pro-
cedimiento de la hidrogenación puede ser sustituido por una
20 hidrogenación hidratante.

Se conocen varios procedimientos mediante los
cuales se consigue la separación de los alcoholes de alto
peso molecular de las mezclas hidrocarburo-alcohólicas.
Uno de estos procedimientos es la destilación y un otro
25 es la extracción, ambos importantes y bastante practica-
dos. Para la puesta en práctica del llamado método de ex-
tracción propusieron inventores y técnicos el empleo de
una mezcla de alcohol y agua, capaz de disolver compuestos
oxigenados.

30 En los últimos años se modernizó procedimiento
y se extrajo mezclas de alcohol e hidrocarburo con agua
en elevada presión. Pero dicho tratamiento con agua a pre-
sión tiene una desventaja muy considerable, pues se necesi-
tan para la puesta en práctica y su eficaz desarrollo ex-
35 traordinariamente grandes cantidades de sustancias de ex-
tracción. En la práctica y en los ensayos se pudo compro-
bar los hechos siguientes:

205226

- 3 -



40 Al extraer una mezcla de alcohol-hidrocarburo con la misma cantidad de agua se aislará aproximadamente un 10 % del alcohol existente, lo que es, como se comprenderá, muy poco y pone en duda todo el valor práctico del procedimiento señalado.

45 Si se extrae una mezcla de alcohol-hidrocarburo con agua en una proporción en la que corresponden a cada parte en volumen del material de origen 5 partes en volumen de agua a presión, entonces aumenta el rendimiento visiblemente, obteniéndose durante la extracción una cantidad de alcohol que alcanza el 20 % de la totalidad del alcohol presente en la mezcla hidrocarburo-alcohólica, cuya separación se pretende.

50 Pero los mencionados métodos de extracción tienen una considerable desventaja que impide prácticamente su empleo; los alcoholes obtenidos no son puros.

55 En los ensayos realizados en los laboratorios anejos a las Fábricas que solicitan el registro de la patente que nos ocupa, se comprobó la posibilidad de una separación perfecta, con resultados inmejorables, siendo este procedimiento el objeto de la presente patente cuyo registro se solicita y que se describe en los párrafos siguientes: Los alcoholes de alto peso molecular contenidos en las mezclas de hidrocarburo-alcohol, así en especial los alcoholes que se encuentran en los productos primarios de la hidrogenación del óxido de carbono los cuales fueron tratados a discreción adicionalmente en forma catalítica a 60 altas presiones con gas de agua y que han sufrido a continuación una hidrogenación hidratante, pueden ser obtenidos en estado completamente puro mediante una extracción con una disolución acuosa de un alcohol de poco peso mo-



70 lecular, como lo es p.ej. el alcohol acoso comprendido
entre $C_1 - C_3$ o mezclas de estos alcoholes, pudiéndose ve-
rificar el procedimiento que nos ocupa en presiones norma-
les o presiones elevadas y en corriente de retorno de va-
rios grados; para dicho fin se aísla por separación en ca-
pas una disolución alcohólica contenida en la mezcla que
75 se obtuvo después de la extracción del material de partida;
de la mencionada disolución de alcohol se separa después
por destilación, parcial o totalmente, el alcohol de poco
peso molecular que fué empleado con anterioridad para la
extracción de la mezcla hidrocarburo-alcohólica. El resi-
80 duo de la destilación es diluido a discreción y en casos
de necesidad mediante la adición de adecuadas cantidades
de agua; acto seguido se separa otra vez de tal modo, que
se formen en el residuo diluido en cuestión dos capas, una
superior en la cual se concentran los alcoholes insolubles
85 en agua, y una capa inferior para los alcoholes solubles
en agua; en la capa inferior se recupera los restos del al-
cohol que se empleó para la extracción anteriormente indi-
cada. El alcohol obtenido en la forma mencionada es gradua-
do a continuación de tal manera, que tenga por fin aquel
90 contenido alcohólico, que se calculó con anterioridad, pa-
ra ser empleado inmediatamente después con agua recupera-
da o con agua fresca para ulteriores extracciones.

Muy aconseja y económico es una separación par-
cial por destilación del alcohol extraído, porque se ob-
95 tiene por medios destilativos determinadas cantidades de
hidrocarburos en forma de mezclas aceotrópicas de alcohol-
hidrocarburo, las cuales de otra manera hubiesen permane-
cido en los alcoholes de alto peso molecular cuya separa-
ción se pretende.



100 Para la extracción del material de partida se emplea con marcadas ventajas mezclas que se componen de disoluciones acuosas de alcoholes $C_1 - C_3$, los cuales contienen 15 - 80 % vol.-, preferiblemente el 30 % vol.- de agua.

105 La extracción en cuestión puede ser realizada según métodos conocidos en temperaturas normales o en temperaturas algo elevadas. Si se trabaja en temperaturas normales, entonces es imprescindible, que la disolución acuosas alcohólica destinada a la extracción contenga mayores cantidades de alcohol. Así es para el mencionado proceso químico en temperaturas normales muy conveniente, que las mezclas acuosas de alcohol estén provistas del 10 - 90 vol.-%, preferiblemente 70 - 90 vol.-% de alcoholes pertenecientes a los pesos moleculares $C_1 - C_3$, respectivamente sus mezclas en disoluciones alcohólicas acuosas.

115 Si se trabaja en temperaturas elevadas entonces es muy conveniente, que se realice el proceso químico de la extracción en presiones que impiden con certeza la evaporación de la mezcla destinada a la reacción, así preferiblemente en presiones hasta 50 kg/cm². En este caso bastan para la extracción del material de partida disoluciones acuosas de alcoholes de poco peso molecular con 10 - 60 vol.-%, habiéndose alcanzado los mejores resultados con 10 - 40 vol.-% alcohol.

125 La mezcla de extracción que tiene la forma de una emulsión, está dividida, como se ha dicho ya, en dos capas; una de ambas, la inferior, consiste de una disolución alcohólica-acuosa, y la otra, la superior, está formada por los hidrocarburos. Las dos capas son separadas una



130 de la otra mediante una adecuada decantación. Acto seguido
se separa parcialmente por destilación el alcohol de poco
peso molecular que se empleó con anterioridad en el proce-
so de la extracción; preferiblemente son separados el 50 -
135 80 % del alcohol de poco peso molecular contenido en la di-
solución acuosa de la capa mencionada, habiéndose consegui-
do los mejores resultados, si se separó de 60 - 65 % del
alcohol arriba indicado.

El residuo que se queda después de la separación
del alcohol por destilación como resto, es separado idénti-
camente por capas; dicha separación puede efectuarse tam-
140 bién mediante la adición de agua en proporciones adecuadas,
v.gr. observando una relación en la cual corresponden a ca-
da parte del volumen residual 0,5 a 2 partes del volumen
de agua. La capa superior que se obtiene por dicha separa-
145 ción contiene como parte integrante los alcoholes insolu-
bles en agua, los cuales fueron separados mediante un disol-
vente del material de partida.

Si se emplea para la extracción el etanol, enton-
ces es muy aconsejable, que se elimine por decantación el
150 metanol contenido en la mezcla cuya separación se preten-
de, y que pudo quizás llegar al medio disolvente antes de
ser reconducido éste al proceso de la extracción.

La capa oleosa que representa el refinado de
hidrocarburo y que contiene todavía agua, puede ser seca-
155 da por medios conocidos y según procedimientos adecuados,
p.ej. mediante destilación. El producto acuoso de la des-
tilación que se obtiene y en el cual se encuentran proba-
blemente algunas cantidades de alcohol, será reincorpora-
do en una fase oportuna de la reacción en el proceso que
160 se desarrolla según indicaciones anteriores.

205226

2 - SEP



- 7 -

El desprendimiento del disolvente disuelto en el producto refinado que contiene el hidrocarburo, se realizará con gran facilidad y con grandes ventajas, si se lava con el agua que se utilizó con anterioridad para una oportuna graduación del contenido de agua en el disolvente.

165

La extracción, como se ha dicho, hay que llevar a cabo en temperaturas normales o en temperaturas elevadas hasta los 50°C., disponiéndose para la graduación exacta de la temperatura un dispositivo de mando que regula la intensidad térmica. En los múltiples ensayos realizados y relacionados con la materia en cuestión se pudo comprobar, que se consigue resultados muy apreciables, si se trabaja con disolventes en cantidades que son mayores que las empleadas hasta hoy en la relación tradicional en la que corresponde a 1 parte en vol. de alcohol / 1 parte en vol. de la mezcla hidrocarburo-alcohólica; pero hay que tener en cuenta, que la alteración de la relación anteriormente mencionada exige una recompensación, y hay que trabajar con una concentración de alcoholes de poco peso molecular, que es adecuadamente inferior a las concentraciones que se utilizó por costumbre hasta hoy. En consecuencia de lo susodicho disminuye en el disolvente el contenido en alcoholes insolubles en agua y en alcoholes parcialmente solubles en agua, aumentando sin embargo al mismo tiempo marcadamente la selectividad. Se trabajará por lo tanto en la práctica con más que 1 vol.-parte de la disolución acuosa de los alcoholes de poco peso molecular; se emplearán preferiblemente 3 vol.-partes o más partes con relación a la mezcla hidrocarburo-alcohólica, pudiéndose disminuir consecuentemente en el disolvente la proporción entre alcoholes de poco peso molecular y el agua. Siguiendo a las instruccio-

170

175

180

185

190



nes anteriormente expuestas, se obtiene un extracto cuyo contenido consta por lo menos de un 95 % de alcoholes.

195 Es también conveniente y aconsejable, que se vuelva a introducir, mediante un reflujo en corriente, una porción del producto refinado o el refinado que contiene el medio disolvente en el dispositivo de extracción. Igualmente se aconseja una reconducción parcial en reflujo circular hacia el dispositivo de extracción del producto extraído, en forma acuosa o en forma seca.

200 En algunos casos especiales y previstos en los cuales se trabaja con temperaturas de 200 - 250°C y con sobre-presiones, será aconsejable, que se lleve a cabo el tratamiento con las disoluciones acuosas de alcoholes de poco peso molecular de la manera siguiente: La capa separada, que se compone esencialmente de los alcoholes acuosos empleados con anterioridad para la extracción, y de los alcoholes absorbidos desde la mezcla hidrocarburo-alcohólica, es descompuesta en dos capas o estratos mediante una adecuada disminución de la presión y la consecuente evaporación y refrigeración que tiene lugar actoseguido; el contenido de la capa inferior, obtenida ésta por el procedimiento arriba explicado, se reincorpora nuevamente en el proceso del procedimiento cíclico, para ser empleado luego en el tratamiento de sucesivas mezclas de alcohol - hidrocarburo. Tengase en cuenta, que este método de trabajo exige, que el alcohol acuoso empleado para la extracción tenga una concentración en alcoholes de bajo peso molecular que es mayor que la del material de partida cuya extracción se pretende.

215
220 Si se realiza el procedimiento, que es objeto del presente invento y que se describe en los párrafos de la



225 patente cuyo registro se solicita, en forma intermitente, entonces se obtendrá por regla general solamente un 70 -
230 75 % de los alcoholes contenidos en el material de partida. Un aislamiento cuantitativo casi perfecto de los alcoholes se logra, si se extrae en forma escalonada en varios grados con reflujo. Mediante una extracción escalonada en tres
235 grados se obtendrán aproximadamente unos 98 - 99 % de los alcoholes contenidos en el material de partida. La extracción en cuestión puede ser realizada también en forma mecánica mediante una máquina centrifugadora para la extracción escalonada en la cual se separan los corpúsculos de la masa líquida en cuestión.

240 Para la puesta en práctica del procedimiento en cuestión se emplearán p.ej. tres dispositivos con agitadores montados en serie uno al lado del otro. Cada uno de los dispositivos con agitador se evacuará individualmente en un depósito particular de decantación. En el extremo superior del depósito de decantación se sacará convenientemente el producto de extracción y en su extremo inferior el medio de extracción en forma de fase acuosa.

245 El medio de extracción es conducido en forma de una disolución acuosa alcohólica hacia el tercer depósito con agitador; el mencionado medio de extracción contiene p.ej. 70 vol.-% de etanol. Una vez concluida en este depósito con agitador el tercer grado de la extracción escalonada, se evacuará acto seguido la mezcla en el depósito de decantación correspondiente. De la parte inferior, v.gr.
250 desde el suelo del cubo de decantación se saca la disolución de extracción, para ser llevada después mediante una bomba de agotamiento al precedente segundo depósito con agitador. En el segundo depósito con agitador se efectua



255 y se lleva a cabo el segundo grado de la extracción esca-
lonada, y una vez terminada ésta, se descompone la mezcla
de reacción en el segundo depósito de separación anejo en
una capa o estrato superior y en una capa inferior. La di-
260 solución de extracción está acumulada en la capa inferior
y es sacada desde el extremo inferior del cubo de separa-
ción, para ser llevada mediante una bomba de agotamiento
adecuada al dispositivo de agitación primero; en el men-
cionado primer depósito con agitador se introduce el ma-
265 terial de partida cuya extracción se pretende, para llevar
a cabo el primer grado de la extracción escalonada del pro-
cedimiento que es objeto de la presente patente cuyo regis-
tro se solicita, pudiendose emplear p.ej. como materia pri-
ma un producto apto para la hidrogenación del óxido de car-
bono rico en combinaciones oxigenadas.

270 La mezcla que se obtiene en el primer grado de la
extracción escalonada se separa en el depósito anejo de de-
cantación en dos capas. La capa inferior está formada por
el producto de extracción, siendo evacuada dicha disolución
de extracción hacia el exterior. El material extraído por
primera vez forma la capa superior y es llevada al segundo
275 depósito de agitación, pasa desde este lugar al segundo cu-
bo de decantación y de éste el tercer dispositivo con agi-
tador, en el cual es tratada con el nuevo y fresco medio de
extracción. Una vez terminada y concluida la separación en
el tercer depósito de decantación se sacará el material de
280 partida, respectivamente la materia prima completamente
extraída en forma de un residuo de extracción, mientras que
la disolución de extracción vuelve en refluo según indica-
ciones anteriores, y entra nuevamente en el depósito, res-
pectivamente en el cubo de agitación.



285

ENSAYOS.Ensayo I.

290

Para el ensayo se empleó una mezcla de hidrocarburos que se obtuvo como productos primarios de la hidrogenación catalítica del óxido de carbono, cuyo intervalo de ebullición era de 130 a 360°C y que se caracterizó por los índices siguientes:

295

Densidad.....	D ₂₀	=	0,772
Índice de neutralización..	NZ	=	1
Índice de saponificación..	VZ	=	5
Índice de hidroxilo.....	OHZ	=	35
Índice de Yodo.....	JZ	=	53

300

De esta mezcla, compuesta según indicaciones anteriores, se utilizó 10 litros, los cuales por su parte se mezcló mediante una agitación íntima e intensiva en temperatura de ambiente durante una hora con 20 litros de una mezcla alcohólica acuosa la cual contenía 70 vol.-% alcohol etílico y 30 vol.-% agua. A continuación se dejó reposar y después de poco tiempo se separó la mezcla combinada según indicaciones anteriores en capas. La capa inferior se componía de 21 litros de una disolución alcohólica-acuosa. Dicha disolución fué separada por decantación y tratada en un dispositivo para la destilación tanto tiempo, hasta que se alcanzó una temperatura de cabecera de 85°C; para la mencionada destilación no se empleó ningún aparato de disgregación fraccionada. Hasta la mencionada temperatura de 85°

310

pasaron 12.000 cm³ de un producto de destilación el cual contenía 85 % etanol, 2 % hidrocarburos y 13 % de agua.



315 Después de una diluición hasta un contenido alcohólico de 70 % se empleó dicho producto de la destilación de nuevo para la extracción de alcoholes de elevado peso molecular contenidos en los productos primarios de la hidrogenación catalítica del óxido de carbono. De las explicaciones anteriores se comprende, que el contenido en hidrocarburo no se pierde, al contrario, se incorpora nuevamente en el procedimiento, respectivamente en el proceso circulatorio anteriormente mencionado. El residuo de la destilación no transformado fué diluido exactamente con el mismo volumen de agua. Durante este procedimiento se realizó una descomposición en capas, sin emulsión, en cuya consecuencia se

320 consiguió la separación de 830 cm³ de alcoholes insolubles en agua. El rendimiento en alcoholes insoluble en agua alcanzó por lo tanto un 8,3 vol.-% de la totalidad de los hidrocarburos empleados y dispuestos para el procedimiento en cuestión.

330 Después de un lavado íntimo y repetido con agua contenida la mezcla alcohólica insoluble en agua, que se separó de la materia prima, los siguientes índices característicos:

335	Densidad..... D ₂₀	=	0,837
	peso molecular.....	=	151
	índice de neutralización.NZ	=	3
	índice de saponificación.VZ	=	13
	índice de hidroxilo.....OHZ	=	370
	índice de yodo..... JZ	=	3

340 Después de un tratamiento con álcali fundido y el conveniente estudio comparativo de los índices característicos anteriormente mencionados se pudo comprobar, que los



alcoholes insolubles en agua separados según indicaciones anteriores se caracterizaron por el índice medio de $C = C_9$.
 345 El producto se componía de aproximadamente 95 % alcoholes y de un 2,4 % componentes no-saponificados.

Ensayo II.

Según métodos conocidos se produjo de gases que contenían óxido de carbono e hidrógeno, mediante el empleo
 350 de catalizadores de hierro productos resultantes de la hidrogenación del óxido de carbono, que contenían olefina y alcoholes. Los mencionados productos de la síntesis fueron tratados oportunamente en presiones elevadas con gas de agua según métodos catalíticos conocidos en sí. Después de
 355 haber concluido el tratamiento catalítico con gas de agua anteriormente mencionado se hidrogenó con hidrógeno en presencia de agua. El resultado de la reacción química en cuestión era una mezcla hidrocarburo-alcohólica prácticamente libre de olefinas cuyos índices característicos eran los si-
 360 guientes:

365	Indice de yodo.....	JZ	=	1
	índice de neutralización..	NZ	=	2
	índice de ester.....	EZ	=	2
	índice de hidroxilo.....	OHZ	=	314
	índice de carbonilo.....	COZ	=	5
	densidad.....	D_{20}	=	0,809
	índice de refracción.....	n^{20}	"	1,482

Susodicho material de partida, materia prima, contenía 87,1 peso-% alcoholes del peso molecular $C_5 - C_{20}$
 370 y también hidrocarburos del peso molecular $C_6 - C_{25}$. Del producto en cuestión se empleó 1.240 litros (1 kilogramo),



tratándolo con 5,230 litros (5 kilogramos) de una mezcla acuosa de etanol-agua la cual contenía 35 vol.-% etanol. Durante la extracción se agitó vivamente el conjunto de la mezcla durante 30 minutos, habiéndose realizado dicha extracción en aproximadamente 250° C y 50 kg/cm². Una vez terminada la reacción mencionada en los párrafos anteriores se dejó reposar la mezcla, el producto de la reacción, durante 30 minutos. En este tiempo de reposo se separó la mezcla en capas; la capa superior contenía 0,248 litros de un líquido que se componía en su mayor parte de hidrocarburos. La capa inferior estaba formada por 6,47 litros (6 kilogramos) de una disolución acuosa alcohólica cuyos alcoholes pertenecían a los pesos moleculares hasta C₂₀.

La capa acuosa inferior fue separada y refrigerada hasta 25° C mediante una disminución de la presión. A causa del enfriamiento se separaron en una capa superior 990 cm³ de un líquido que se componía de alcoholes insolubles en agua y de alto peso molecular. La capa inferior, acuosa como la superior, se componía de 5,232 litros de una disolución que contenía aproximadamente 35 vol.-% etanol-agua. El contenido de esta capa se reincorporó nuevamente en el proceso, para ser empleado como medio de extracción en el tratamiento de las mezclas hidrocarburo-alcohólicas.

La mezcla de alcoholes de elevado peso molecular que se separó en forma de una capa superior; fue tratada y elaborada de tal manera, que se obtuvo por procedimientos conocidos a cada uno de los alcoholes, componentes de la mezcla en cuestión, por separado, caracterizándose dichos alcoholes por una pureza notable.

Las unidades características de los índices-OH ascendieron hasta 314.000 por cada kilogramo de la mezcla



405 hidrocarburo-alcohólica empleada; en el residuo de la extracción habia 43.500 unidades características del índice OH. El rendimiento de la extracción alcanzó un 86 % del alcohol contenido en la materia prima.

Ensayo III'

410 Se preparó una instalación de extracción del tipo como se ha descrito en las páginas anteriores de la presente memoria. Los recipientes de agitación de dicha instalación tenian un volumen de 500 cm³ y los recipientes para la admisión de la materia depositada un volumen de 5000 cm³. A través de la mencionada instalación de extracción se dejó pasar por hora 500 cm³ de una mezcla hidrocarburo-alcohólica.

415 La mencionada mezcla de hidrocarburos y de alcohol fué obtenida mediante una hidratación catalítica a altas presiones y la ulterior hidrogenación de los productos de la hidrogenación del óxido de carbono mediante catalizadores de hierro. La mezcla que nos ocupa se componia de 85 % alcoholes y 15 % hidrocarburos parafínicos. Sus índices característicos eran los siguientes:

425	Indice de neutralización.....	NZ	=	0
	índice de ester.....	EZ	=	0
	índice de hidroxilo.....	OHZ	=	309
	densidad.....	D ₂₀	=	0,808

430 Como medio de extracción se empleó una mezcla de alcohol-agua, la cual fué conducida en corriente inversa (contra corriente) a través del aparato; por hora pasaron 2000 cm³ de la mencionada mezcla la cual contenia 70 vol.% etanol. La temperatura de extracción era en los tres reci-



435 pientes la misma y alcanzó aproximadamente los 30° C.

En el tercer grado de la extracción escalonada se quedan por hora 34 cm³ de una mezcla consistente de hidrocarburos; dicha mezcla forma en el tercer recipiente de decantación la capa superior del contenido líquido, y es sacada de este recipiente hacia el exterior. Los hidrocarburos formaron el 7,7 % de la materia prima destinada a la elaboración. La disolución de extracción sacada en el primer grado de la extracción escalonada fué destilada en una temperatura de cabecera de 85° C.

440 En forma de una capa superior se pudo separar en el producto de la destilación por hora 41 cm³ de hidrocarburos, v.gr. el 8,2 % de la materia prima destinada a la elaboración. El producto dispuesto sobre el fondo del destilador se separó en dos capas. En forma de una capa superior se logró la separación de 425 cm³ de alcoholes insolubles en agua, v.gr. el 84,1 % del material destinado a la elaboración o el 98,9 % de los alcoholes presentes en la materia prima.

445 A la descomposición de los mencionados alcoholes en alcoholes individuales no se ofrecieron ningunos obstáculos, caracterizándose los alcoholes obtenidos por su alta calidad y destacada pureza.

450 La capa inferior del producto dispuesto sobre el fondo contenía 70 % de agua y 30 % de etanol. Se recuperó con la capa acuosa del producto destilado un 70 % de etanol que se reincorporó en el proceso circulatorio de extracción que es objeto del presente procedimiento.

460 Ensayo IV.

Se introduce en un aparato de extracción con contra corriente y que trabaja en 7 grados por hora loco li-



465 tros de una mezcla de hidrocarburos y alcoholes con un punto de ebullición de aproximadamente 320° C. La mezcla introducida es el producto de una síntesis combinada de oxilo y de un proceso-oxo. Antes de empezar la separación se trató la mezcla hidrocarburo-alcohólica con materias alcalinas, para conseguir la saponificación de los este- res contenidos; a continuación se hidrogenó dicha mezcla, 470 y como resumen se obtuvo los siguientes índices caracterís- ticos:

475	Índice de neutralización.....	NZ	=	0
	índice de ester.....	EZ	=	0
	índice de hidroxilo.....	OHZ	=	320
	densidad.....	D ₂₀	=	0,812

La extracción se realizó con 4000 litros de una disolución que se componía de 85 vol.- partes metanol y 15 vol.-partes agua.

480 Para aumentar el rendimiento en alcoholes y para evitar la separación de parafina se conserva la temperatura en el orificio, destinado para entrada del disolvente, aproximadamente entre 40 a 50° C. En el punto en el cual entra la mezcla cuya separación se pretende, se graduó la temperatura en 20° C, para conseguir de este modo el anhelado aumento de la selectividad. 485

Por hora se obtuvo 4872 litros de la disolución del producto extraído del cual se separó por destilación 3392 litros de metanol. Del metanol condensado y obtenido por destilación según indicaciones anteriores se separó una capa superior de un volumen de 30 litros la cual se componía 490 de 25 litros hidrocarburos y 5 litros de metanol. De la parte inferior del dispositivo de destilación se sacó 1450 litros los cuales se separaron después del enfriamiento pre-



495 visto en una capa oleosa superior con un volumen de 790 li-
tros y en una capa acuosa con un volumen de 660 litros. La
mencionada capa superior se componia de 760 litros de alcohol
y 30 litros de agua. La capa acuosa inferior contenia 90 li-
tros alcoholes. Del agua restante se separó por destilación
los alcoholes. Estos se componian esencialmente de: prope-
500 nol, butanol, pentanol y etanol.

Los alcoholes acuosos, las capas oleosas y los
alcoholes obtenidos del agua por destilación fueron secados
por medios destilativos. El agua residual contenia cantida-
des alcohólicas pequeñas y despreciables. Como resultado
505 del ensayo se obtuvo el rendimiento siguiente: 850 litros
de alcoholes con el índice de hidroxilo de 382. Los alcoholes
en cuestión contenian solamente un 3 % de aceite neutro. El
producto refinado de los hidrocarburos alcanzó por hora 128
litros, conteniendo éstos pocas cantidades del disolvente.
510 El refinado anteriormente mencionado se mezcló con el pro-
ducto contenido en la capa superior que se formó durante
la destilación del metanol de la disolución del extracto y
que fué a continuación separada del alcohol mediante la des-
tilación. Se obtuvo como producto de la destilación por ho-
515 ra 8 litros de metanol que volvieron nuevamente a incorporar-
se en el proceso circulatorio. El residuo sumaba 150 litros
de una mezcla de hidrocarburos con el índice de hidroxilo 20.
El rendimiento total en alcoholes superó los 95 %.

520 El metanol que se recuperó durante el procedimien-
to en cuestión y el agua librada de los alcoholes se empleó
varias veces en el proceso de circulación. No hubo altera-
ciones en el resultado de la eficacia.

2 - SE
205226



-REIVINDICACIONES-

Se reivindica la propiedad y explotación exclusivas de:

525

1.- Perfeccionamiento introducido en el procedimiento para la separación de los alcoholes de elevado peso molecular de las mezclas de alcohol-hidrocarburos, caracterizado por el hecho de que se emplea como materia prima para la obtención de los arriba mencionados alcoholes con marcada utilidad

530

los productos de la hidrogenación catalítica del óxido de carbono, tratados éstos previamente en presiones aumentadas con gas de agua y hidrogenados a continuación, y realizándose por fin la separación de los alcoholes de las mezclas en cuestión mediante la extracción con disoluciones

535

acuosas de un alcohol de reducido peso molecular, habiéndose conseguido los mejores resultados con alcoholes acuosos del grupo $C_1 - C_3$ o con sus mezclas en presiones normales o aumentadas y al trabajar con contracorrientes escalonadas en varios grados.

540

2.- Perfeccionamiento introducido en el procedimiento para la separación de los alcoholes de elevado peso molecular de las mezclas de alcohol-hidrocarburos según reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se aísla de la mezcla, obtenida por la extracción previa del material de

545

partida, mediante la oportuna separación en capas una disolución acuosa alcohólica de la cual se elimina por destilación parcial o total el alcohol de reducido peso molecular que se utilizó con anterioridad para la mencionada extracción de la mezcla hidrocarburo-alcohólica, pudiéndose diluir

550

con agua el residuo resultante de la destilación para recuperar el alcohol aún restante e invertido en la extracción, separándose con tal efecto el mencionado residuo de



555 la destilación en dos capas, v.gr. una capa superior que contiene los alcoholes insolubles en agua y en una capa inferior formada esencialmente por los alcoholes solubles en agua; el alcohol recuperado será graduado con relación a su contenido alcohólico y utilizado a continuación en unión con el agua igualmente recobrada o con agua fresca para ulteriores extracciones.

560 3.- Perfeccionamiento introducido en el procedimiento para la separación de los alcoholes de elevado peso molecular de las mezclas de alcohol-hidrocarburos según reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que se emplean para la extracción de las mezclas hidrocarburo-alcohólicas acuosas unas disoluciones de alcoholes pertenecientes a los grupos $C_1 - C_3$ los cuales contienen 15 - 80 vol.-% de agua, habiéndose conseguido los mejores resultados en los casos en los cuales contenían las mezclas en cuestión 30 vol.-% agua.

570 4.- Perfeccionamiento introducido en el procedimiento para la separación de los alcoholes de elevado peso molecular de las mezclas de alcohol-hidrocarburos según reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que la disolución acuosa alcohólica que se emplea para la extracción contiene en temperaturas normales 10 - 90 vol.-% alcoholes del peso molecular $C_1 - C_3$ o mezclas de los mencionados alcoholes, habiéndose podido comprobar, que por regla general oscila el contenido alcohólico entre 70 y 90 vol.-%.

580 5.- Perfeccionamiento introducido en el procedimiento para la separación de los alcoholes de elevado peso molecular de las mezclas de alcohol-hidrocarburos según reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que la disolución acuosa de alcoholes de poco peso molecular desti-



585 nada a la extracción del material de partida contiene en
temperaturas elevadas 10 - 60 vol.-% alcoholes, y de que
se realiza la extracción del material de partida en presio-
nes en las cuales se impide la evaporación de la mezcla de
reacción, habiéndose conseguido los mejores resultados con
disoluciones acuosas que contenían 10 - 40 vol.-% alcoholes
590 y empleándose para la extracción presiones hasta 50 kg./cm².

6.- Perfeccionamiento introducido en el procedimiento para
la separación de los alcoholes de elevado peso molecular
de las mezclas de alcohol-hidrocarburos según reivindica-
ciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que se separa
595 por destilación de la capa alcohólica-acmosa, obtenida me-
diante la extracción del material de partida, unos 50 a 80%
del alcohol de poco peso molecular que se utilizó con ante-
rioridad para la extracción que nos ocupa.

7.- Perfeccionamiento introducido en el procedimiento para
la separación de los alcoholes de elevado peso molecular
de las mezclas de alcohol-hidrocarburos según reivindica-
ciones 1 a 6, caracterizado por el hecho de que se diluye
600 con agua el residuo que se depositó a causa de una destila-
ción parcial del alcohol que se empleó con anterioridad pa-
ra susodicha extracción, verificándose mencionada diluición
605 en todos estos casos en los cuales no se consigue una sepa-
ración perfecta de los alcoholes de elevado peso molecular
cuya obtención se pretende, siendo las proporciones de tal
manera, que se adiciona por cada parte en volumen del resi-
duo desde 0,5 a 2 partes en volumen de agua; los mejores

610 resultados se consiguió con la proporción en la que corres-
pondía a cada parte en volumen del residuo una parte en vo-
lumen de agua.

8.- Perfeccionamiento introducido en el procedimiento para

205226^{SEP.}



- 22 -

- 615 la separación de los alcoholes de elevado peso molecular de las mezclas de alcohol-hidrocarburos según reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por el hecho de que al emplearse el etanol como medio de extracción y en presencia de metanol en la mezcla cuya descomposición se pretende habrá
- 620 que separar el metanol oportunamente por destilación del etanol antes que éste (el etanol) se reincorpore nuevamente en el proceso de extracción.
- 9.- Perfeccionamiento introducido en el procedimiento para la separación de los alcoholes de elevado peso molecular
- 625 de las mezclas de alcohol-hidrocarburos según reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por el hecho de que se separa el disolvente diluido en el producto refinado de hidrocarburo mediante una destilación adecuada o por medio de un lavado eficaz de su ambiente, siendo introducido acto seguido nuevamente en una fase oportuna en la corriente circuita del
- 630 medio disolvente.
- 10.- Perfeccionamiento introducido en el procedimiento para la separación de los alcoholes de elevado peso molecular de las mezclas de alcohol-hidrocarburos según reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por el hecho de que se realiza
- 635 la separación del disolvente, diluido en el producto refinado, de su ambiente mediante un lavado con el agua destinada a la oportuna determinación del grado de acuosidad del disolvente en cuestión.
- 640 11.- Perfeccionamiento introducido en el procedimiento para la separación de los alcoholes de elevado peso molecular de las mezclas de alcohol-hidrocarburos según reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por el hecho de que se realiza la extracción en temperaturas normales o aumentadas,
- 645 p.ej. hasta los 50° C, empleándose para la graduación tér-

205226²



- 23 -

mica convenientemente un dispositivo adecuado para dichos fines.

650 12.- Perfeccionamiento introducido en el procedimiento para la separación de los alcoholes de elevado peso molecular de las mezclas de alcohol-hidrocarburos según reivindicaciones 10/a 11, caracterizado por el hecho de que se compone las mezclas de tal manera, que a cada parte del vol. de la mezcla hidrocarburo-alcohólica correspondan más que 655 1 parte vol., preferiblemente 3 partes vol., de la disolución acuosa de alcoholes de poco peso molecular, graduándose simultáneamente muy baja la relación entre los alcoholes de poco peso molecular y el agua dispuesto en el disolvente, en cuya consecuencia supera el rendimiento y el contenido alcohólico en el extracto el 90 %, habiéndose conseguido en casos favorables hasta el 95 %.

660 13.- Perfeccionamiento introducido en el procedimiento para la separación de los alcoholes de elevado peso molecular de las mezclas de alcohol-hidrocarburos según reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por el hecho de que se reconduce una parte del producto refinado, o una parte del refinado que contiene el medio disolvente al dispositivo de extracción, incorporando de este modo parcialmente el refinado nuevamente en el proceso circulatorio que es el objeto del procedimiento de la presente patente.

670 14.- Perfeccionamiento introducido en el procedimiento para la separación de los alcoholes de elevado peso molecular de las mezclas de alcohol-hidrocarburos según reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por el hecho de que se reconduce una parte del extracto al dispositivo de extracción, incorporando dicho extracto en forma acuosa o en forma seca nuevamente en el proceso circulatorio que es el objeto 675



del procedimiento de la presente patente.

680 15.- Perfeccionamiento introducido en el procedimiento para
la separación de los alcoholes de elevado peso molecular
de las mezclas de alcohol-hidrocarburos según reivindica-
ciones 1 a 14, caracterizado por el hecho de que se trata la
capa ya separada que se compone esencialmente de los alco-
holes acuosos que se empleó con anterioridad para la ex-
685 tracción, y de los alcoholes absorbidos de las mezclas hi-
drocarburo-alcohólicas de tal manera, que dicha capa se des-
componga mediante una adecuada disminución de la presión y
a causa de la consecutiva evaporación y el enfriamiento con-
siguiente en dos capas, de las cuales la inferior se incor-
pora nuevamente en el proceso circulatorio del procedimiento,
690 para que su contenido pueda ser empleado repetidamente en el
procedimiento para la separación de los alcoholes de elevado
peso molecular de las mezclas hidrocarburo-alcohólicas en
especial para la separación de dichos alcoholes de los pro-
ductos primarios de la hidrogenación catalítica de óxido
695 de carbono.

16.- Perfeccionamiento introducido en el procedimiento para
la separación de los alcoholes según reivindicaciones ante-
riores, caracterizado por consistir esencialmente en:

"PERFECCIONAMIENTO INTRODUCIDO EN EL PROCEDIMIENTO PARA LA
SEPARACION DE LOS ALCOHOL DE ELEVADO PESO MOLECULAR DE LAS
MEZCLAS DE ALCOHOL - HIDROCARBUROS".-

Consta la presente memoria descriptiva de veinti-
cuatro hojas numeradas y mecanografiadas en una sola cara.

Madrid, 2 - SEP 1952

Rodrigo de la Torre
P.P.