

P - 10.469.-

A -. 3.364.-

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

206113

206113

3 NOV 1952



MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
e n
E S P A Ñ A
por VEINTE años

al nombre de METALLGESELLSCHAFT A.G., entidad alemana, establecida en Reuterweg 14, Frankfurt a. M. (Alemania), por:

" UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION
DE COMPUSTOS DE HIDROCARBURO OXIGENADOS ".-

5 Es conocido el transformar en hidrocarburos el óxido de carbono y el hidrógeno a bajas temperaturas en presencia de catalizadores que contengan cobalto, níquel o hierro. Asimismo se sabe, que se consiguen contenidos más elevados en hidrocarburos no saturados, de peso molecular especialmente bajo, elevando las temperaturas por encima de



1952

206113

los 400° y empleando catalizadores, que no contengan metales del grupo del hierro en forma catalíticamente activa, sino óxidos de metales del 2° al 7° grupo del sistema periódico. Por otra parte es conocido el obtener de olefinas, por la llamada "oxosíntesis" compuestos oxigenados, especialmente aldehídos y alcoholes. Para ello se transforma por lo pronto la olefina, bajo presión aumentada y a temperaturas moderadamente aumentadas, así como en presencia de metales del grupo del hierro, especialmente cobalto, y con mezclas de óxido de carbono-hidrógeno, de manera que mediante la adición de CO + H₂ se forman aldehídos de las olefinas. Estos pueden a continuación ser reducidos a alcoholes en una etapa especial de reducción.

Se ha comprobado ahora, que puede conseguirse un progreso técnico importante, acoplando entre sí los dos procesos en sí conocidos, de tal manera, que los hidrocarburos no saturados producidos en el primer periodo a temperaturas de por encima de 400°, preferentemente 550-700°, sin separarlos de los gases presentes durante su fabricación, se hacen reaccionar a continuación con óxido de carbono e hidrógeno para seguir transformándose a temperaturas más bajas y en presencia de metales del grupo del hierro, preponderantemente cobalto, con lo cual se obtienen inmediatamente aldehídos. Esta combinación es considerablemente mas ventajosa que la en sí ya conocida del corriente proceso de síntesis de Fischer-Tropsch o procedimientos semejantes con la oxosíntesis, ya que de acuerdo con el invento se pueden obtener productos esencialmente más uniformes y definidos.



206113

Mientras que la escala de los hidrocarburos obtenidos según Fischer-Tropsch comprende la gama de $C_1 - C_{25}$ y más elevados se forman por la transformación a través de catalizadores oxídicos, olefinas preferentemente de peso molecular inferior, cuyo subíndice generalmente no sobrepasa 5 - 10, recayendo la parte principal sobre olefinas 2 - 4.

Los catalizadores y las temperaturas a emplear en el primer período del nuevo procedimiento pueden ser los mismos que en los procedimientos conocidos, ya citados, pudiéndose trabajar, por ejemplo, al igual que en el procedimiento conocido bajo el nombre de Isosíntesis de Kieschler y Ziesecke, descrito en Brennstoffchemie 30, 1949, S. 13 y 60, con presiones por encima de 30 atm. de sobre-presión preferentemente 300 - 600 atm. o de acuerdo con la Memoria de la Patente británica 542.836, la cual prescribe presiones mayores de 10 atm. preferentemente 10 - 500. También se consigue, según es conocido, sintetizar a presión corriente tales hidrocarburos no saturados.

Las presiones pueden ser en ambos períodos del procedimiento las mismas o también diferentes. Así, por ejemplo, puede reinar en el período segundo una presión más elevada que en el período primero.

La composición del gas puede oscilar dentro de límites amplios, adaptándose a las necesidades de cada caso. Puede mantenerse, al igual que en la isosíntesis, la proporción $CO : H_2 = 1,2 : 1$, ó de acuerdo con la Patente británica 542.836, 3 : 1 hasta 1 : 4. Por lo general lo más conveniente es emplear proporciones de $CO : H_2$ de 0,8 : 1



- 3 NO

206113

hasta 1 : 1,3, teniendo en cuenta ambos periodos de reaccion.

5
10
También los contenidos del gas de síntesis en componentes a transformar, pueden variar fuertemente. Si bien en muchos casos las altas concentraciones del gas en componentes reactivos son las más convenientes, pueden en algunos casos tratarse con ventaja gases más diluidos, por ejemplo con 75%, 60% o similares de $CO + H_2$. Son especialmente favorables las mezclas de gas obtenidas de acuerdo con la gasificación a presión de Lurgi, por ejemplo, mediante la gasificación de combustibles sólidos con oxígeno o con aire enriquecido con oxígeno y vapor de agua, a una presión de alrededor de 10 a 40 atm., de acuerdo con las patentes alemanas 592.223 o 565.981.

15
20
25
Otra ventaja del procedimiento de acuerdo con el invento consiste en que no es necesario proceder a una purificación tan extrema de los gases como en la síntesis de Fischer-Tropsch con catalizadores metálicos. Puede en muchos casos, de acuerdo con el invento, emplearse el gas con todo su contenido en azufre orgánico, puesto que los catalizadores oxídicos empleados son en su mayor parte insensibles al azufre. Tampoco el periodo segundo del procedimiento precisa absolutamente la eliminación del azufre orgánico. Si en casos especiales fuera conveniente la purificación del gas de componentes gaseosos indeseables, por ejemplo, la eliminación desde el gas del azufre o del ácido carbónico, puede aplicarse ventajosamente el procedimiento rectisol de acuerdo con nuestras solicitudes de patentes



206113

alemanas p 55046 IVb/26d, G 4077 IVd/26 d, G 4769 IVb/26 d,
G 6009 IVb/26 d, G 6690 IVb/26 d, G 6944 IVb/26d, G 4770
IVb/12a, L 9761 IVb/12a, en el cual se trabaja a tempera-
5 turas bajas, por debajo de 0° C, con agentes lavadores apro-
piados, por ejemplo, compuestos orgánicos de carácter polar
o no polar, que a las temperaturas de tratamiento de cada
caso se encuentran en estado líquido, tales como hidrocarburo-
s, y , respectivamente o, derivados de hidrocarburos, por
ejemplo, metanol, etanol, propanol, acetales, cetonas, por
10 ejemplo metil etil cetona, acetona, ésteres como los ésteres
metílico, etílico, propílico o butílico, ésteres, por ejemplo,
éter dietílico, respectivamente sus mezclas entre sí o si-
milares pudiendo también el agua formar parte del agente de
lavado.

15 Como catalizadores sirven en el primer perio-
do compuestos oxigenados de metales de los grupos 2º al 7º
del sistema periódico. En muchos casos, los óxidos son los
más convenientes. En lugar de emplear los óxidos como ta-
les, pueden utilizarse también otros compuestos oxigenados
20 correspondientes, tales como nitratos, carbonatos y simila-
res. En la mayoría de los casos es recomendable someter a
los catalizadores a un proceso de activación o de formación.
Se trata en tales casos preponderantemente de un tratamien-
to de los catalizadores con gases o vapores calientes, como
25 son el hidrógeno o el vapor de agua, o de un tratamiento
con ácidos o similares. Los catalizadores reciben conve-
nientemente una forma exterior favorable para el proceso,
por ejemplo, de gran resistencia mecánica, por ejemplo en



1952

206113

forma de esferas, de cilindros o similares. Para su consolidación pueden trabajarse con aglutinantes, tales como arcilla, cemento, gel aluminico o similares.

5 Como componentes activos catalíticamente pueden considerarse en primer lugar los compuestos oxigenados de los siguientes metales: zinc, manganeso, cromo, aluminio, torio, molibdeno, tungsteno, titanio, silicio, magnesio, cerio o similares. De estas materias pueden los catalizadores
10 de los compuestos químicos empleados pueden pertenecer al mismo o a diferentes grupos del sistema periódico. Si se emplean mezclas de compuestos metálicos, pueden estos obtenerse ya como tales mezclas, por ejemplo, mediante precipitación de soluciones de composición correspondiente. En muchos
15 casos es también conveniente, fabricar por sí los componentes del catalizador o parte de los mismos, mezclándolos posteriormente. Combinaciones especialmente favorables son, por ejemplo: óxido de torio-óxido aluminico, óxido de torio-óxido de zinc, óxido aluminico-óxido de zinc, óxido
20 aluminico-óxido de molibdeno. En ellas los diversos compuestos metálicos pueden estar representados en proporciones bastante iguales, o bien también uno o varios de ellos, en cantidades secundarias. En tal caso actúan esencialmente como activadores. Así, por ejemplo, pueden emplearse el
25 óxido aluminico, el óxido de zinc, el óxido de torio, el óxido de magnesio, el óxido de silicio, entre otros, como partes preponderantes, y otros componentes, como los óxidos o compuestos oxigenados de molibdeno, wolframio, cerio, cro-

- 3 NOV. 1952



206113

mo y otros, en cantidades más pequeñas.

5 En muchos casos es conveniente tener en los catalizadores, aparte de los componentes citados, también pequeñas cantidades de compuestos metálicos del primer grupo del sistema periódico, por ejemplo, sodio, potasio, cobre y/o plata. frecuentemente la adición de alcalis, por ejemplo, hasta un 3 o 5% de K_2O , es activa en el sentido de la formación de compuestos oxigenados y de peso molecular más elevado.

10 En estos y en otros casos es conveniente, realizar otro tratamiento más de los catalizadores a efectos de la activación, lo cual, especialmente en unión de temperaturas de síntesis más elevadas, actúa frecuentemente en el sentido de una formación reforzada de olefinas de peso molecular bajo. Los catalizadores pueden ser empleados en forma pura o con material diluyente, por ejemplo, portadores, tales como masas naturales o sintéticas, que sean refractarias al calor, como tales pueden servir, por ejemplo; gel silicioso, tierra de infusorios, tierra de batán, tierra de Florida, cemento arcilloso, masas calcinadas formadas de arcilla y otras similares. Conveniente es en muchas ocasiones un carácter neutral o débilmente alcalino, puesto que en tales portadores se evita la disminución de la actividad catalizadora mediante la formación de compuestos. Pueden estar dispuestos fijamente en el espacio de reacción, dado el caso en tal forma, que parte de ellos pueda ser retirada continuamente o también intermitentemente, siendo sustituida por otra.

15

20

25



1952

206113

Los catalizadores pueden ser alojados en uno o varios recipientes. En los diversos, o en el mismo recipiente, pueden utilizarse catalizadores de clase igual o diferente.

5 Puede también introducirse el gas a transformar con catalizadores en polvo o de grano fino, en la parte inferior del recipiente de reacción, en el cual el gas mantiene al catalizador en movimiento, por ejemplo de bullición o de renolino. Es mantenido, por lo tanto, durante la reacción, en un estado flotante, y puede a continuación ser separado del gas en el propio espacio de catalización, o bien, después de ser evacuado con la mezcla de gas, fuera del espacio de contacto. El catalizador separado puede ser empleado para la síntesis inmediatamente de nuevo. Es entonces introducido nuevamente, dado el caso después de sustituir un componente gastado, por ejemplo, junto con el gas de síntesis en el espacio catalizador. Si el catalizador, por ejemplo se ha hecho demasiado fino por estiramiento mecánico, o si se ha aglutinado mecánicamente debido al depósito de carbono o de compuestos orgánicos de peso molecular más elevado, o si sus partículas se han hecho demasiado grandes, por ejemplo por sedimentación o adherencia, o si han perdido actividad por los productos segregados, puede ser sometido a un proceso de regeneración. Esta regeneración puede realizarse continua o intermitentemente. Los compuestos de carbono o el carbono existentes sobre el catalizador, pueden ser eliminados convenientemente por oxidación con oxígeno, por ejemplo, quemándolos. Para ello es conveniente cuidar que

10

15

20

25



206113

la actividad del catalizador no sufra por temperaturas demasiado elevadas. Así, por ejemplo, se oxida primeramente con gases de bajo contenido de oxígeno, y únicamente después de que el contenido de compuestos combustibles ha disminuido, se pasa a gases de más elevado contenido de oxígeno, tales como el aire y el oxígeno puro.

Existe, no obstante, también la posibilidad de extraer del catalizador el carbono y los compuestos carbonosos de otra manera, por ejemplo, mediante reducción con hidrógeno, transformación con vapor de agua después de la reacción del gas de agua o procedimientos similares, en los cuales las materias molestas se transforman en forma volátil, por ejemplo, gaseosa o vaporosa. Pueden combinarse también entre sí los diversos métodos de purificación, por ejemplo, trabajando con una mezcla de oxígeno con vapor de agua.

Las temperaturas de la síntesis de las olefinas se hallan esencialmente por encima de los 400° C., siendo especialmente favorables las de por encima de los 550° C. Al emplearse catalizadores que contienen óxido de torio, y presiones muy altas, bastan a menudo temperaturas esencialmente más bajas, por ejemplo, 450° C. El límite superior de temperatura se encuentra, al igual que en los procedimientos conocidos, a unos 700° C. Según la actividad del catalizador, la presión, la temperatura y el tiempo de permanencia, y dado el caso, según la circulación de los gases, se obtienen diferentes grados de transformación y diferentes rendimientos de productos. Al igual que en la mayoría de los procesos que transcurren en la fase gaseosa, también

**206113**

5 aquí es ventajosa la utilización de gases conducidos en ciclo, en especial con objeto de evacuar el calor reactivo producido, conseguir una distribución más uniforme del gas en la masa de contacto y rebajar la diferencia de contenido de los gases transformados entre el principio del contacto y el final del mismo. La circulación se efectúa en la forma en sí ya conocida, mediante máquinas soplantes de gas caliente. Al mismo tiempo pueden dejarse los productos formados en la síntesis, total o parcialmente en el ciclo. Por 10 lo general se consiguen rendimientos de unos 30 a 170 g. por m³ de CO + H₂ en el gas de entrada, de los cuales, una gran parte - casi siempre 50 a 90% - son olefinas.

Los gases que provienen del primer periodo de la reacción, con objeto de realizar la oxo-reacción, son 15 puestos en contacto con otro catalizador que contenga metales del grupo férrico, especialmente cobalto, directamente después de hacer descender correspondientemente la temperatura de la reacción a unos 60 - 250°, convenientemente 140 - 180° C. En este caso son ventajosas las presiones por 20 encima de 40 atms., por ejemplo, 80, 100 y 150 atm. Los catalizadores pueden contener cobalto metálico, pero también otros compuestos de cobalto. Así, por ejemplo pueden disponerse el cobalto finamente distribuido en una torre, o suspenderse en un líquido, o en forma de una solución verdadera. Pueden por ejemplo, emplearse jabones de cobalto, 25 tales como los que se obtienen de la oxidación de la parafina (ácidos grasos de un largo de cadena de C₅ - C₁₁) mediante la actuación de ácidos grasos de cabeza, u otras sa-



206113

les cobálticas, dado el caso también hidrosolubles. Pueden estar disueltas en hidrocarburos u otros disolventes. En este segundo periodo de la reacción se forman compuestos oxigenados, especialmente aldehídos, por depósito de óxido de carbono e hidrógeno de las olefinas producidas en el primer periodo.

Si se hacen pasar los gases que contienen óxido de carbono, hidrógeno y olefinas, a las temperaturas y presiones citadas, en presencia de compuestos de cobalto, a través del recipiente de reacción, se forman casi siempre una cantidad más o menos grande de compuestos carbonílicos de cobalto volátiles. Estos pueden ser separados de la masa gaseosa y el cobalto, devuelto nuevamente al proceso, mientras que el gas se separa del proceso o se vuelve a introducir en el primer periodo.

Convenientemente puede efectuarse el proceso oxo en presencia de líquidos, que deben ser elegidos de tal manera, que recojan los valiosos productos de la reacción y que se precisen preferentemente solo en pequeñas cantidades. Se obtienen así los aldehídos producidos, en forma disuelta y prácticamente separados cuantitativamente del gas. En un periodo inmediato son sometidos a la hidrogenación para convertirse en alcoholes. El líquido se elige convenientemente de tal manera, que pueda separarse fácilmente, por ejemplo, mediante destilación, de los compuestos oxigenados sintetizados; son por ejemplo, bien apropiados los gases líquidos, es decir, el propano y el butano licuados. En muchos casos es conveniente emplear los líquidos de reac-



1952

206113

ción propia, totalmente o en parte. Especialmente las partes de bajo punto de ebullición son ventajosas en estos casos. Se ahorra de esta manera la separación de un disolvente extraño a la reacción.

5 Los catalizadores pueden introducirse como suspensiones levigadas convenientemente en un líquido orgánico, que pueda ser separado fácilmente de los productos de la reacción que se hayan formado, por ejemplo, por hervir, o bien por encima, o bien por debajo de éstos. Así puede
10 emplearse un catalizador que contenga cobalto finamente distribuido, tal como las masas de contacto cobalto-torio-tierra de infusorios, o torio-cobalto-magnesio, levigadas en hidrocarburos, que se utilizan para la síntesis de fischer-Tropsch. Esta levigación catalítica puede, no obstante,
15 contener también otros componentes más, por ejemplo, portadores del catalizador como MgO, talco, hollin, grafito o similares. Las levigaciones se introducen por ejemplo en el sistema de presión de la síntesis, poniéndose el líquido mediante bombas de alta presión a una presión por lo menos
20 tan alta, como la que reina en el sistema, y esclusándolo mediante las válvulas correspondientes.

 Si se utilizan los catalizadores en una levigación, puede prescindirse de la adición de disolventes para el catalizador. Si se moviera el catalizador en la
25 oxosíntesis, puede conducirse paralelamente o en sentido contrario a la corriente de los gases de reacción. Si se trabaja con una levigación de catalizador, es en muchos casos especialmente favorable la conducción en el mismo sentido de



la corriente.

206113

El catalizador puede ser introducido también en forma de compuestos volátiles, por ejemplo, compuestos de carbonilo, como carbonilo cobáltico, por ejemplo, añadiendo carbonilo cobáltico o similares en pequeñas cantidades al gas a transformar, lavándose el carbonilo una vez terminada la transformación, separándose del agente de lavado y volviéndose a introducir nuevamente.

Puede procederse también de manera que se aproveche para el procedimiento la volatilidad de los compuestos cobálticos una vez formado el carbonilo, por ejemplo, de la forma siguiente:

La torre de alta presión, en la cual se realiza la oxo-transformación, se halla llena de un material soporte poroso, que está mezclado, por ejemplo, impregnado, con metal de cobalto u otros compuestos cobálticos. En el oxo-proceso el cobalto se volatiliza en parte, apareciendo en parte como carbonilo en los productos de reacción oxigenados que se sacan en forma líquida, y en parte, en los gases de reacción salientes. La parte contenida en los productos líquidos, precipita en forma metálica en el recipiente de hidrogenación acoplado a continuación, en el cual se transforman los aldehídos contenidos en los productos líquidos en alcoholes. Este será constituido igual que el recipiente de oxidación, a saber, lleno de un material poroso que recoge el cobalto precipitado. Una vez que la precipitación ha llegado tan lejos que la torre corre peligro de obstruirse, se conmutan ambas, utilizándose esta torre para la reacción de

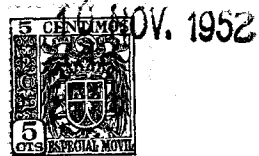


206113

5 oxigenación, y la otra, para la hidrogenación. La parte de carbonilo cobáltico volátil con el gas, se lava mediante un agente lavador, por ejemplo, con parte de la fracción rica en alcohol, que resulta después de terminada la hidrogenación, y con la cual el carbonilo cobáltico puede ser conducido nuevamente al primer periodo del proceso de hidrogenación.

10 Dado el caso, se puede, de acuerdo con el invento, retirar entre el primero y segundo periodo del procedimiento una parte de los compuestos orgánicos sintetizados, especialmente la parte de punto de ebullición más elevado. Así por ejemplo, puede disponerse un separador, que recoge los compuestos licuados por la refrigeración a la temperatura del segundo periodo, y permite retirarlos.

15 Dentro del primer periodo, del segundo y a continuación, dado el caso, del periodo de hidrogenación pueden mantenerse ciclos de gas en cualquiera de las maneras conocidas. Ello puede efectuarse tanto para la evacuación del calor de la reacción, como también para la obtención de la composición exacta del gas, refrigeración de la masa de contacto, ajuste de los equilibrios, o desde otros puntos de vista. En el primer periodo puede mantenerse por ejemplo, 20 un ciclo de gas de 3 - 200 vueltas. En el periodo que es a su vez conveniente en muchos casos el empleo de un ciclo de gas, por ejemplo, para no dejar que la temperatura suba indeseablemente, o bien al emplearse catalizadores levigados para mantener a éstos en suspensión mediante volúmenes 25 de gas introducidos en cantidades suficientes. Los mismos puntos de vista pueden ser decisivos para el periodo de hi-



206113

drogenación.

La oxigenación y la hidrogenación pueden realizarse en uno o en varios periodos. Así, por ejemplo, puede procederse en un primer periodo a una oxigenación parcial, realizándose la oxigenación restante en un segundo periodo mediante la adición de una mezcla de óxido de carbono-hidrógeno. De esta manera se puede en el primer periodo del proceso transferir una gran parte de las olefinas mientras que el resto entra en reacción en el segundo periodo con gas fresco. Se consigue de tal modo, en muchos casos, una transformación mas favorable de las olefinas.

De manera análoga puede procederse también en la hidrogenación de los aldehidos. Así puede por ejemplo, trabajarse primeramente con hidrógeno, que puede contener también óxido de carbono, para expulsar el óxido de carbono disuelto en los aldehidos y sustituir el carbonilo cobáltico. Si se trabaja con el sistema más arriba descrito de los hornos intercambiables, es favorable el empleo de un hidrógeno rebajado, respectivamente que contenga óxido de carbono, porque así no se limita la distribución del metal de cobalto precipitado a una zona estrecha en las proximidades de la entrada del líquido, sino que se extiende a un campo más amplio. La conmutación de los recipientes catalizadores precisa entonces hacerse con menos frecuencia.

E J E M P L O

Un gas de agua producido de coque, con un



10 52
206113

5 contenido de 15 mg. de azufre orgánicamente combinado por
m³ de gas y una proporción de óxido de carbono-hidrógeno de
alrededor de 1 : 1, fué transformado en un periodo de sín-
tesis, empleando para ello catalizadores oxidicos. A con-
tinuación se siguió tratando el gas con los productos de
reacción en él contenidos, en un periodo de oxigenación.
Después de precipitados los productos oxigenados del gas sa-
liente del periodo oxo, se hizo volver a éste al primer pe-
riodo reactivo, mientras que los productos oxigenados preci-
10 pitados, principalmente aldehidos, fueron sometidos a una
hidrogenación consistente en dos periodos reactivos con ci-
clos de gas separados.

15 El horno de síntesis 1, accionado por debajo
de 100 atm. estaba equipado con tubos de contacto de 10 mm.
diámetro interior envueltos en una fusión de sales. La fu-
sión de sales fué hecha circular en la forma conocida, con
ayuda de una bomba. Al comienzo de la operación se calentó
la fusión eléctricamente, con objeto de poner en marcha la
reacción (tanto la circulación como la calefacción, no han
20 sido representadas en el dibujo). Después de iniciada la
reacción se suspendió la calefacción, sirviendo la fusión
para evacuar el correspondiente calor de la reacción, que le
es extraído desde fuera del horno, mediante refrigeración.

25 El catalizador fué empleado en trocitos de
3 a 5 mm. de diámetro. Consistió esencialmente en óxido de
aluminio con adiciones de un 8% de óxido de molibdeno, 0,5%
de óxido de cromo y 1,2% de óxido de wolframio. El gas fres-
co de síntesis, que llegaba a través de la tubería 33, fué



206113

5 conducido desde arriba hacia abajo a través del catalizador, con una carga de gas de unos 50 m^3 por hora y por cada 60 l de masa de contacto. La temperatura de la reacción importó aproximadamente 580° C . Al mismo tiempo se hicieron pasar en ciclo por encima del catalizador y mediante la bomba 2 y a través de las tuberías 24 y 25, 450 m^3 de gas por hora y por cada 60 l de masa de contacto. A través de las tuberías 22 y 23 se hizo pasar al periodo oxo una cantidad de gas y de productos de reacción correspondiente a la cantidad de gas fresco.

10 El periodo oxo trabajó bajo la misma presión que el horno de síntesis. Consistió esencialmente en un horno de alta presión 3, en cuyos extremos superior e inferior existían conexiones para la salida y para la entrada de los gases y de los líquidos. El horno estaba rodeado de una envolvente para el agua de presión hirviente. En el 15 horno se habían dispuesto tubos de refrigeración, que contenían igualmente agua de presión hirviente. Al ponerse en marcha el sistema de horno, se caldeó éste, para lo cual se hizo pasar vapor de agua y agua de presión en los espacios 20 permutadores de calor. Una vez alcanzada la temperatura de reacción e iniciada, se suspendió el suministro de calor. El calor de la reacción fué recogido por el agua de presión, formándose vapor de agua.

25 En el periodo oxo se utilizó como catalizador piedra pomez de poro basto, impregnada con una solución saturada de nitrato de cobalto. Después de la impregnación se secó el catalizador y se redujo con hidrógeno, antes de ser 30 introducido en el horno. Los gases y vapores que provenían del horno de síntesis 1, fueron introducidos en la parte inferior del recipiente 3 de la reacción. El gas que contiene los productos de reacción del periodo oxo, escapa por el



206113

extremo superior de este recipiente de reacción y fué con-
ducido a través de una torre 4 llena de anillos Raschig, en
dirección de arriba a abajo. En la torre 4 se lavó el car-
bonilo cobáltico contenido en los gases y vapores, mediante
5 irrigación de un líquido de lavado a través de 18. Como
agente de lavado se empleó una fracción de los productos de
síntesis, hirviendo hasta 110°. Esta pasó desde la torre 4 a
través de la tubería 26 al recipiente de reacción 3, en el
cual se carga mediante un plato distribuidor dispuesto en la
10 parte superior del recipiente. El líquido de lavado recogió
en el recipiente 3 de reacción los aldehidos, que se habían
producido aquí de las olefinas producidas en el periodo de
síntesis 1, así como otros compuestos oxigenados y gran par-
te del ácido carbónico formado en el horno de síntesis 1.
15 Desde la parte inferior del recipiente de reacción 3 se hizo
pasar esta solución a través de la tubería 27 al recipiente
5, en el cual se enfrió. A continuación se expandió a
través de la válvula 6, liberándose con ello ácido carbóni-
co, óxido de carbono e hidrógeno, llegando al recipiente se-
20 parador 7. Los gases que se desprenden de la solución en el
recipiente separador 7, fueron conducidos al lavador 8, en
el que se separaron pequeñas cantidades del carbonilo cobál-
tico contenido en los gases, junto con una pequeña parte
del líquido lavador fresco. El líquido lavador penetró a
25 través de las tuberías 18 y 30 en el lavador 8, y fué impul-
sado, después de ser utilizado allí para el tratamiento de
los gases, por medio de la bomba 19 a través de las tuberías
29 y 18, a la torre 4.

200113

10

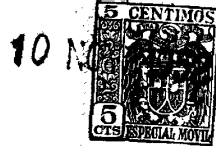


Los gases que salen de la torre de lavado 4 fueron devueltos nuevamente al recipiente de reacción del periodo oxo, por ejemplo, mediante una bomba 9, siendo hechos circular 300 m^3 de gas por hora. Parte del gas, cuya cantidad correspondía a la cantidad de gas y de vapor suministrado al periodo oxo, fué devuelto a través de la tubería 21 al horno de síntesis 1. Mediante derivación de una parte correspondiente del gas en 10 del ciclo, se eliminan del sistema los gases inertes contenidos en el gas fresco.

La solución liberada de gases en el recipiente separador 7, que contenía los compuestos oxigenados producidos, se puso, mediante la bomba 11, a una presión de 80 atm., siendo conducida a dicha presión, a través de la tubería 31, al recipiente de hidrogenación 12, desarrollado en igual forma que el recipiente de reacción del periodo oxo 3. También estaba cargado de pieza pomez de poro basto, la cual, empero, fué introducida en el recipiente 12 sin ser previamente impregnada con la solución de nitrato de cobalto.

Mientras transcurría la oxo-reacción en el recipiente 3 a unos 170° C. , permaneciendo allí los gases de reacción unos 18 segundos, se mantuvo en el primer periodo de hidrogenación 12 una temperatura de unos 160° C. Al mismo tiempo se hicieron circular por la bomba 13, 100 m^3 de hidrógeno por hora.

Del líquido pasaron gases al ciclo del hidrógeno, especialmente ácido carbónico y óxido de carbono, que habían seguido permaneciendo todavía en el líquido, en la expansión en 6, de modo que el hidrógeno recogió algún por-



206113

centaje de estas materias.

El líquido y el hidrógeno fueron introducidos por arriba en el recipiente de reacción 12. En 12 se transformaron parte de los aldehídos contenidos en el líquido, en alcoholes. El carbonilo cobáltico todavía existente en el líquido, fué destruido por completo, y el cobalto liberado del carbonilo, se depositó sobre la masa portadora del recipiente 12.

Del ciclo de gas que pasa a través del recipiente 12 se derivó parte del gas a través de la tubería 32, conduciéndose al horno de síntesis 1, consiguiéndose mediante la bomba 20 poner el gas a la presión precisa para la síntesis. A la medida en que el hidrógeno se consumía en el periodo de hidrogenación 12, siendo retirado a través de la tubería 32, se suplía el hidrógeno del último periodo de hidrogenación a través de la tubería 37.

La mezcla líquida que abandona el horno de reacción 12 a través de la tubería 34, fué introducida por arriba en un segundo recipiente de hidrogenación 14 valiéndose para ello de la bomba 15 y de la tubería 35. En el recipiente de hidrogenación se mantuvo la misma presión que en 12, empero una temperatura de 195° C. El gas fué conducido a través del recipiente de hidrogenación 14, desde abajo hacia arriba y en sentido contrario al de la corriente de líquido. Mediante la bomba 16 y la tubería cíclica 36 se hicieron circular 350 m³ de hidrógeno por hora. Por 17 se introdujo hidrógeno fresco en el recipiente de hidrogenación 14, cargado igualmente con un catalizador que contenía cobalto,

10 NOV. 1952



206113

y desarrollado análogamente el recipiente 12.

5 En el primer recipiente de hidrogenación 12 se trata el líquido con el hidrógeno en el mismo sentido de la corriente, con objeto de que el hidrógeno no arrastre carbonilo cobáltico del líquido que entra por arriba y pueda este ser evacuado con los gases de reacción, lo cual produciría pérdidas de cobalto. Esta posibilidad de pérdida no tiene lugar en el funcionamiento del horno segundo, de manera que en éste puede trabajarse a contra-corriente del gas y del líquido.

10 En los productos de reacción, que abandonaron el segundo periodo de hidrogenación 14 a través de la tubería 39, estaban presentes los hidrocarburos no saturados, producidos en el horno de síntesis 1, en forma de alcoholes, con un rendimiento del 90%, mientras que un 3% se habían transformado en compuestos de peso molecular más elevado.

15 Por cada m³ de óxido de carbono e hidrógeno introducido con el gas fresco en el primer periodo de la reacción, se obtuvieron en el procedimiento de acuerdo con el invento los siguientes productos de reacción:

120 grs. de alcoholes propílicos.

32 grs. de alcoholes butílicos.

18 grs. de alcoholes amílicos.

20 y alrededor de 32 g. de una mezcla de alcoholes más elevados. Se obtuvieron además 12 grs. de hidrocarburos.

25 Después de una prolongada operación se comprobó, que debido a la formación de carbonilo cobáltico en el recipiente de reacción 3, y al arrastre del carbonilo cobáltico por los productos líquidos al recipiente de hidrogena



206113

5
10
15
ción 12, tiene lugar un empobrecimiento de metal de cobalto, activo catalíticamente, en el recipiente de reacción 3, y una acumulación de cobalto en el catalizador en el recipiente de hidrogenación 12, provocando este último un aumento progresivo de la resistencia a la corriente en el recipiente 12. Después de haber aumentado sensiblemente la resistencia a la corriente que encontraron los gases en el primer recipiente 12 de hidrogenación, se conectó al horno de hidrogenación 12 como horno omo en lugar del recipiente de reacción 3, mientras que éste desde este momento funcionó como primer periodo de hidrogenación. Esta conmutación se realizó de vez en cuando, cuando lo requerían el empobrecimiento del catalizador en cobalto en uno de los recipientes y el aumento de la resistencia a la corriente en el otro recipiente.

15
Para la regulación de las conducciones de gas, pueden preverse en la instalación los dispositivos conocidos precisos, tales como válvulas, dispositivos de medida y similares, por ejemplo en los puntos 38.

20
La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Alemania con fecha 2 de Noviembre de 1.951, bajo el número M. 11.529 IVd/ 12 o, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto-Ley sobre Propiedad Industrial.

- 000 00 000 -



206113

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1º.- Un procedimiento para la producción de valiosos compuestos de hidrocarburos oxigenados mediante la deposición de óxido de carbono e hidrógeno en compuestos de hidrocarburos que contengan uniones dobles, en presencia de catalizadores que contengan metales del grupo del hierro, preponderantemente cobalto, caracterizado porque en el primer periodo se producen hidrocarburos no saturados, dado el caso, al mismo tiempo que compuestos de hidrocarburos oxigenados, mediante transformación de gases que contengan óxido de carbono e hidrógeno a temperaturas de más de 400°, preferentemente de 550 - 700°, en presencia de catalizadores, que esencialmente estén exentos de compuestos de metales del grupo del hierro, que sean activos catalíticamente, y que bajo las condiciones de la síntesis no contengan compuestos oxigenados de los metales de los grupos 2º al 7º del sistema periódico, o solamente aquellos reducibles a una valencia menor, y porque a continuación, en un segundo periodo, después de refrigerados a temperaturas esencialmente más bajas, los participantes de la reacción son transformados en presencia de catalizadores, que contienen metales del grupo del hierro,

10

15

20



206113

preponderantemente cobalto, formándose compuestos oxigenados de las olerinas.

5 2º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que para el segundo periodo se eligen temperaturas entre 60 y 250°, y presiones de más de 40 atm.

10 3º.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado por mantenerse un ciclo de gas, que conduce el gas transformado en el primer periodo, una vez bajada la temperatura, el periodo segundo y después, si fuera preciso, a un separador, en el cual son separados los productos de reacción licuables producidos en los dos periodos, después de lo cual se vuelve a conducir el gas al primer periodo, añadiéndosele, si fuera preciso, un gas nuevo que contenga óxido de carbono-hidrógeno.

15 4º.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª a la 3ª, en el que entre ambos periodos se provoca una separación completa o parcial de compuestos de hidrocarburos de peso molecular más alto o, dado el caso, de compuestos de hidrocarburos oxigenados, mediante licuación, lavado o adsorción, o bien mediante una combinación de dichas medidas, llevándose únicamente los compuestos de peso molecular más bajo, junto con el gas, el segundo periodo de la reacción.

25 5º.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª a la 4ª, caracterizado porque los gases que abandonen el segundo periodo de la reacción son purificados de compuestos de metales del grupo del hierro, antes de ser conducidos nuevamente al primer periodo.

6º.- Un procedimiento de acuerdo con las

206113



reivindicaciones 1ª a la 5ª, caracterizado porque las reacciones en el primer periodo se realizan en aparatos en los cuales los gases de reacción no entran en contacto con paredes de hierro.

5

7ª.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª a la 6ª, caracterizado porque los aldehidos formados en el segundo periodo son reducidos a alcoholes con gases hidrogenados, en un tercer periodo.

10

8ª.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª a la 7ª, caracterizado porque la transformación se efectúa en dos periodos en presencia de un líquido, preferentemente uno formado por la síntesis.

15

9ª.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª a la 8ª, caracterizado porque la reacción en el primer periodo se realiza con un catalizador en forma de polvo finamente distribuido, de tal manera, que el catalizador sólido, en forma de polvo, es soplado en remolino hacia arriba por el gas que entra por el fondo, siendo mantenido en suspensión o arrastrado fuera del espacio de la reacción, pudiendo ser retiradas del sistema aquellas partes del catalizador, estropeadas al convertirse en partículas demasiado pequeñas o por precipitación de carbono o similares, y sustituirse por catalizador fresco.

20

25

10ª.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª a la 9ª, en el cual la evacuación del calor de la reacción se consigue mediante superficies receptoras del calor, circulación de gas o mediante la adición de líquidos absorbedores de calor.



206113

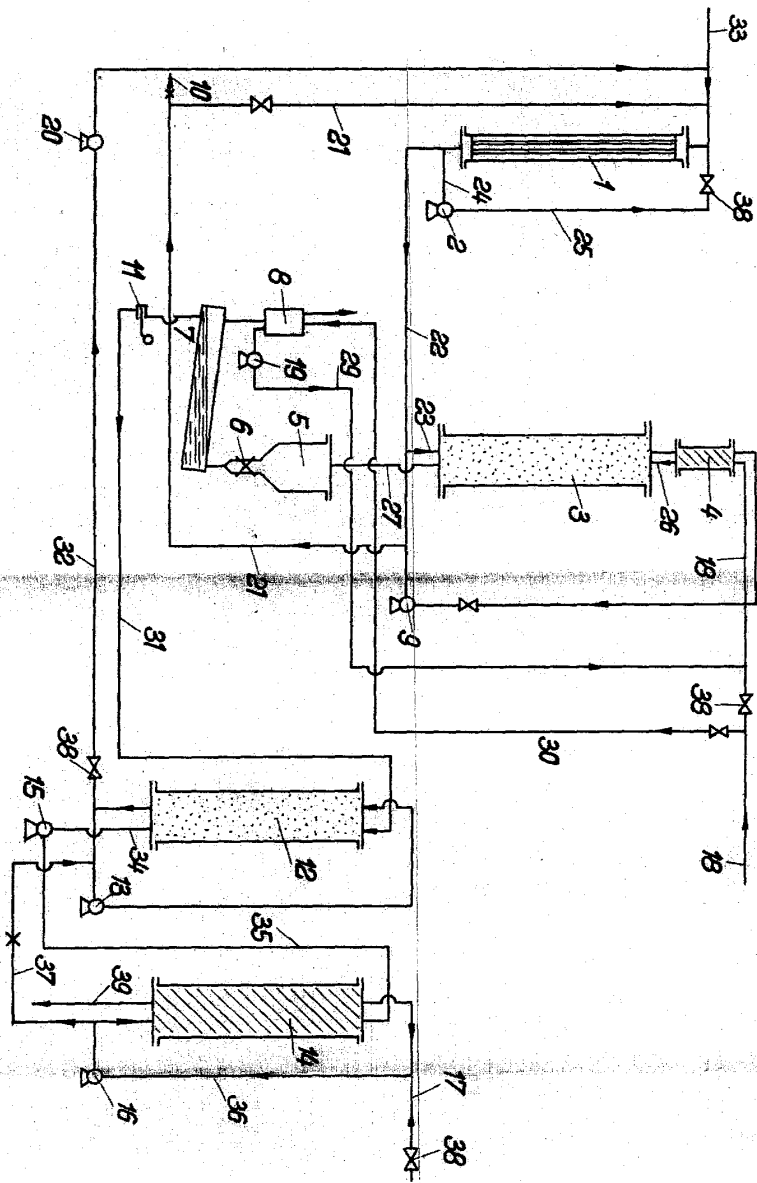
11.º.- Un procedimiento para la producción de compuestos de hidrocarburo oxigenados.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de veintiseis hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 3 NOV. 1952

P. A.
Alberto de Elche
Per. P.º
Alba



P. A.
[Signature]

