

P. 18.528.-

OZ 160

-7 AGO 1959

251040



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

a nombre de INVENTIA A.G. FÜR FORSCHUNG UND PATENTVERWERTUNG,
entidad suiza, establecida en Talacker 16, Zurich, Suiza,
por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA REACCION DE SUSTANCIAS CON
GASES"

Muchas reacciones de líquidos con gases, tal como, por ejemplo, la oxidación de hidrocarburos con oxígenos o la reducción de sustancias reducibles por medio de hidrógeno, se realizan haciendo pasar el gas en forma de burbujas a través del líquido. Para esto, el gas se distribuye de un modo uniforme por medio de algún sistema de toberas. Las burbujas de gas originadas ascienden en estas condiciones a través de la capa de líquido, hasta la parte superior, con lo que el gas es cedido al líquido. Ahora bien, sucede frecuentemente que, en

251040

-7 AG



una reacción de esta naturaleza, se originan sucesivamente va-
rios productos de reacción, es decir, partiendo de una sustan-
cia, se origina, por reacción con un gas, una sustancia B que,
a su vez, se transforma en la sustancia C, por nueva absorción
de este gas, y así sucesivamente. En las líneas que siguen, se
designará una serie de reacciones de este tipo con el nombre de
reacción consecutiva. Las constantes de velocidad de reacción de
tales reacciones consecutivas pueden modificarse, según sean
las condiciones de reacción, de tal modo que, por ejemplo, se pro-
duzca la sustancia B con el máximo rendimiento, cuando sea preci-
samente ésta la que interesa. De todos modos, hay que tener en
cuenta otras magnitudes, además de las condiciones de reacción
usuales, tales como presión, temperatura, catalizador y relacio-
nes cuantitativas, cuando se quiere aumentar al máximo los ren-
dimientos de la sustancia que interesa.

Se conoce de un modo general que, siempre que limitan entre
sí diferentes fases, se forman capas límites de fases. Una capa
de este tipo limita por tanto también las burbujas gaseosas.
Se origina a partir de los líquidos correspondientes y forma
una capa de líquido de varios diámetros moleculares de espe-
sor.

Puede imaginarse este proceso de la manera siguiente: de
la burbuja gaseosa, salen moléculas de gas y transforman la ca-
pa líquida monomolecular directamente contigua, de la sustancia
A, en el producto intermedio B. El gas nuevamente suministrado
desde el interior de la burbuja encuentra ahora la sustancia
B, con lo cual se origina el producto de reacción superior C,
etc. Si se supone la capa límite como suma de capas moleculares
dispuestas sucesivamente, entonces se ve que reaccionan, del
modo y manera descrito, las capas más cercanas al gas, primera-

251040

-7



mente con C, y después todas las capas contra el líquido. El resultado, indudablemente, es una mezcla de reacción, que está constituida en esencia por productos de reacción superiores.

5 Se ha encontrado ahora que la reacción de sustancias que están en forma líquida con gases, transformables en productos diferentes por reacciones consecutivas, para dar preferentemente productos de reacción solo parcialmente transformados, se realiza ventajosamente haciendo pasar el gas en forma de burbujas a través del líquido, de tal manera que los tamaños de burbujas proporcionen una fuerte licuación de la capa límite. Se comprende que, cuando no se quiera llevar la reacción del líquido con el gas hasta los productos de transformación más elevados posibles, sino que haya de interrumpirse en una etapa intermedia, 10 habrá que procurar que las sustancias transformadas hasta el producto de reacción deseado, se separen del gas de reacción, antes de que puedan tener lugar reacciones que conduzcan a productos de transformación superiores indeseados. De acuerdo con el procedimiento de la invención se consigue esto eligiendo 15 los tamaños de las burbujas gaseosas de tal manera que la capa límite, al ascender las burbujas gaseosas a través de la capa líquida sea continuamente degradada bajo la acción de fuerzas de cizallamiento, de manera que las burbujas de gas individuales, por así decirlo, se salgan continuamente de su propia película. Esto se consigue manteniendo grandes las burbujas gaseosas. Este efecto, es decir, la renovación de la capa límite, 20 tiene lugar generalmente ya para un diámetro de burbuja gaseosa de menos de 6 mm. pero, de todos modos, es aconsejable mantener el diámetro de las burbujas en unos 20 mm. y más.

30 Como es natural, este efecto aparece no solamente en la

251040



-7 APO

reacción de gases puros, sino también cuando el gas de tratamiento está constituido por una mezcla de gas de reacción y gas inerte. En este caso, por la presencia del gas inerte, se consigue que puedan formarse burbujas relativamente grandes, sin
5 que haya que ofrecer a la capa límite una cantidad excesiva de gas de reacción.

Por ejemplo, si se oxida ciclohexano a temperatura y presión elevadas mediante gases que contengan oxígeno, se originan sucesivamente diferentes productos de oxidación, por ejemplo,
10 ciclohexanona, ciclohexanol y ácidos. Los productos preferidos son ciclohexanol y ciclohexanona. Si el gas que contiene oxígeno se hace pasar en forma de pequeñas burbujas a través del ciclohexano líquido, se favorecerá la formación de los productos de oxidación superiores, tales como por ejemplo, ácido adípico,
15 mientras que, si se hace pasar la mezcla gaseosa en forma de burbujas grandes, por ejemplo con un diámetro de más de 6 mm., es decir, por ejemplo, con un diámetro de 20 mm., entonces se favorece la formación de ciclohexanol y ciclohexanona. Las circunstancias son parecidas en las sustancias reducibles, que se
20 pueden transformar en diferentes productos por reacción consecutiva, por medio de una mezcla de hidrógeno y gas inerte, tal como, por ejemplo en la reducción de nitrociclohexano en fase líquida en presencia de un catalizador de paladio mediante una mezcla de nitrógeno e hidrógeno.

25

Ejemplos

1. Se oxida ciclohexano en un reactor en una cantidad de 23 lt/h. a una temperatura de 158° C. por medio de una mezcla de nitrógeno y oxígeno con 5 vol. % de oxígeno. La cantidad de gas
30 que se hace pasar alcanza 8.800 lt/h. Como catalizador, contiene

251040



5 el ciclohexano 1,33 gr. de naftenato de cobalto/28 lt de ciclohexanona, es decir, 0,0475 gr./litro, y 13,3 gr. de benzaldehído/28 lt, o sea, 0,475 gr./litro. La presión alcanza 10 atmósferas de sobrepresión. Si se hace pasar el gas en forma de burbujas de 4 mm. de diámetro, se obtiene una mezcla de reacción con la siguiente composición:

10 Ciclohexano, 92,65 % peso, ciclohexanona 14,6 gr./litro, ciclohexanol 24 gr./lt, ester 50,5 milival/lt, ácido 66,8 milival/lt. La transformación, en las condiciones citadas, alcanza 6,0 %; el rendimiento en ciclohexanol y ciclohexanona referido al ciclohexano transformado, es 69,8 %. Los datos sobre los esteres obtenidos y los rendimientos en ciclohexanol y ciclohexanona se refieren al ciclohexanol libre y al combinado en los esteres. Si se hace pasar el gas en las mismas condiciones, pero en forma de burbujas con un diámetro de 15 mm. por el ciclohexano, se obtiene una mezcla de reacción de la siguiente composición:

15 Ciclohexano, 92,40 peso %, ciclohexanona 15,7 gr./lt., ciclohexanol total 25,15 gr./lt., ester 43 milival/lt., ácido 68 milival/lt. La transformación alcanza 6,12 peso % y el rendimiento total en ciclohexanol y ciclohexanona 72,8 %.

En otro ensayo se hizo pasar el gas en forma de burbujas con 20 mm. de diámetro por ciclohexano. La composición de la mezcla de reacción era la siguiente:

25 Ciclohexano 92,8 peso %, ciclohexanona 15,4 gr./lt., ciclohexanol total 25,6 gr./lt., ester 36 milival, ácidos 62,4 milival. La transformación alcanza 5,92 peso % y el rendimiento en ciclohexanol y ciclohexanona referido al ciclohexano transformado, 75,2 %.

30 2. En un aparato de hidrogenación se encuentra una mezcla

251040



de ciclohexilhidroxilamina cristalizada y nitrociclohexano en una relación de 9:1, suspendida en una cantidad de metanol 5 veces mayor, y catalizador de paladio-amiante al 10%. En la cámara de reacción se mantiene una temperatura de 40° C. Por la parte superior del aparato se introduce, como solución nueva, cada hora, 12,9 partes en peso de nitrociclohexano en 65,2 partes en volumen de metanol como solución metanólica al 20% con 1% de catalizador. Por la parte inferior del aparato de hidrogenación entra una mezcla de gas de circulación, constituida por 50 volúmenes % de nitrógeno y 50 volúmenes % de hidrógeno, en la que se introducen 4760 partes en volumen de hidrógeno nuevo, por hora. El hidrógeno atraviesa en forma finisimamente dividida (diámetro de las burbujas aproximadamente 2 mm.) la cámara de reacción que contiene el líquido. Del aparato se saca en forma de suspensión un producto de reacción en cantidad correspondiente a la solución nueva introducida, se separa la mayor parte de la ciclohexilhidroxilamina y el catalizador por filtración, se evapora el metanol para separarlo del filtrado y se conduce una parte del mismo para la extracción completa de la ciclohexilhidroxilamina sobre el residuo de filtración. El catalizador que queda y la otra parte del metanol destilado se utilizan de nuevo para la solución nueva.

Del extracto metanólico concentrado, después de enfriar, se obtienen, por hora, 9,30 partes en peso de ciclohexilhidroxilamina, por separación, lo cual corresponde a un rendimiento de 90%, referido a la transformación del hidrógeno. Del residuo del extracto obtenido después de la separación de los cristales de ciclohexilhidroxilamina, se separa un poco de ciclohexilamina y el nitrociclohexano que no ha reaccionado se retorna a la solución nueva.

Si se hace pasar la mezcla gaseosa en forma de burbujas que

251040



tengan por ejemplo un diámetro de 20 mm., entonces se obtiene, para condiciones iguales, 9,7 partes en peso de ciclohexilhidroxilamina, por hora, mientras que no se forma prácticamente nada de ciclohexilamina.

5 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Suiza el 3 de Octubre de 1958, bajo el número 64.642, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

- N O T A -

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

15

1ª.- Procedimiento para la reacción con gases de sustancias que se encuentran en fase líquida, transformables en diferentes productos por reacciones consecutivas, para dar preferentemente productos de reacción solo parcialmente transformados, caracterizado porque el gas se hace pasar a través de la capa líquida en forma de burbujas tan grandes que se origina una fuerte licuación de la capa límite.

20

2ª.- Procedimiento de acuerdo con el punto 1ª, caracterizado porque el gas se hace pasar en forma de burbujas que tienen un diámetro de 6 mm., por lo menos, a través del líquido.

25

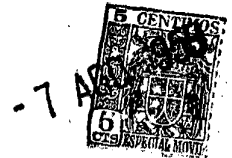
3ª.- Procedimiento de acuerdo con los puntos 1ª y 2ª, caracterizado porque se emplean gases de reacción puros.

4ª.- Procedimiento de acuerdo con el punto 1ª, caracterizado porque se emplean mezclas de gases inertes y gases de reacción.

30

5ª.- Procedimiento de acuerdo con los puntos 1ª y 4ª, pa-

251040



5 ra la oxidación de ciclohexano, preferentemente a ciclohexanol y ciclohexanona, caracterizado porque se hace pasar a través del ciclohexano una mezcla de nitrógeno y oxígeno en forma de burbujas que presenten un diámetro de 6 mm., por lo menos, a temperatura y presión elevadas.

6º.- Procedimiento de acuerdo con los puntos 1 y 3, caracterizado porque se tratan sustancias reducibles, en fase líquida, con mezclas de gases inertes e hidrógeno, en forma de burbujas que presentan un diámetro de 6 mm., por lo menos.

10 7º.- Un procedimiento para la reacción de sustancias con gases.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

15 Esta Memoria consta de ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 7 AGO. 1959

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder