

343991

P.- 35.753

A 95.973 Case NI-
2.800 F ICB(SDG)

Memoria descriptiva

21

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de THE INTERNATIONAL NICKEL COMPANY OF CANADA,
LIMITED

entidad / ~~canadiense~~ canadiense

con domicilio en Copper Cliff, Provincia de Ontario, Canadá

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN DE HIERRO ENEA-
CARBONILO POR IRRADIACION DE HIERRO PENTACARBONILO
LIQUIDO" (Clase Internacional C01g).



El presente invento se refiere a la producción comercial de hierro eneacarbonilo (monocarbonilo), y a aparatos para la misma, y más particularmente se refiere a un procedimiento fotoquímico comercial para la producción de hierro eneacarbonilo a partir de hierro pentacarbonilo.

Se ha sabido desde hace tiempo que el hierro pentacarbonilo, al ser expuesto a la luz del sol, reacciona para formar hierro eneacarbonilo y monóxido de carbono. Aunque se ha estudiado la influencia de la luz sobre el hierro pentacarbonilo, los resultados han sido principalmente de interés académico y, por lo que sabe la firma solicitante, no se ha desarrollado ningún procedimiento para producir hierro eneacarbonilo en una escala comercial y continua.

Se ha descubierto ahora que el hierro eneacarbonilo puede ser producido rentablemente económicamente mediante una reacción fotoquímica.

De acuerdo con el presente invento, se crea un procedimiento para la producción de hierro eneacarbonilo, en el que hierro pentacarbonilo esencialmente puro, a una temperatura menor de 20°C, es irradiado con luz de longitud de onda entre 400 y 700 milimicras.

Se describirán ahora realizaciones particulares del invento con referencia a los dibujos anejos, en los cuales:

la figura 1 representa una vista en sección transversal esquemática de una unidad de reactor fotoquímico único del presente invento;

la figura 2 muestra un dibujo esquemático de una batería de unidades de doble reactor del invento, a través

7.9.67



de la cual es hecho circular o fluir hierro pentacarboni-
lo y reacciona al ser expuesto a la luz para formar hierro
eneacarbonilo; y

5 la figura 3 ilustra un dibujo esquemático de una
instalación que consiste en un cierto número de baterías
con disposiciones para reciclar de manera continua el hie-
rro pentacarbonilo que no ha reaccionado a través de un
intercambiador de calor y después de retorno o de vuelta a
través de las baterías para exponer a la luz al hierro pen-
10 tacarbonilo, para formar hierro eneacarbonilo adicional.

Dicho de forma general, el presente invento se
propone o considera exponer una corriente fluvente de hie-
rro pentacarbonilo esencialmente puro, mantenido a una tem-
peratura inferior a la temperatura ambiente, a un manantial
15 de luz que tiene convenientemente un alto porcentaje,
tal como de aproximadamente 80% a aproximadamente 100%, de
su intensidad dentro del margen de longitudes de onda de
aproximadamente 400 milimicras a aproximadamente 700 mili-
micras, con lo que reacciona el hierro pentacarbonilo para
20 formar hierro eneacarbonilo y monóxido de carbono.

El término "hierro pentacarbonilo esencialmente
puro", tal como se utiliza aquí, abarca hierro pentacarboni-
lo líquido sustancialmente libre de contaminantes, que o
inhiben indeseablemente la formación de hierro eneacarboni-
lo o absorben luz dentro de las longitudes de onda eficaces.
25 Este término incluye también hierro pentacarbonilo líquido
sustancialmente libre de los contaminantes antes descritos,
disuelto en un disolvente que ni afecta desfavorablemente
a la reacción química ni absorbe luz dentro del margen de
30 longitudes de onda eficaces. La importancia de partir de



hierro pentacarbonilo esencialmente puro será demostrada en lo que sigue en unión con otros aspectos del invento, incluyendo los efectos de la temperatura de trabajo.

5 El presente procedimiento se conduce convenientemente en el reactor descrito en la figura 1. El reactor 10 comprende un cilindro de vidrio 11 que está hecho convenientemente de vidrio de calidad óptica, que tiene un coeficiente de transmisión de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 1,0, para longitudes de onda de luz dentro del margen de 400 μ a 700 μ . Tipos de vidrio satisfactorios incluyen calidades ópticas de vidrio "Flint", "Crown" o de borosilicato. Rodeando concéntricamente al cilindro de vidrio 11 y paralelos al eje longitudinal del cilindro de vidrio, están dispuestos manantiales de luz 12, tales como tubos de luz fluorescente, que tienen un alto rendimiento lumínico o radiación de luz dentro de las longitudes de onda de 450 μ a 600 μ . Las pérdidas de luz dentro de las longitudes de onda convenientes desde la radiación de los manantiales de luz 12 fuera del cilindro de vidrio 11, y también la luz reflejada por el cilindro de vidrio 11, son reducidas disponiendo una pantalla reflectora 13 que rodea concéntricamente a los manantiales de luz 12 dispuestos y al cilindro de vidrio 11, y es paralela al eje longitudinal del cilindro de vidrio.

25 El radio y la longitud del cilindro de vidrio 11 dependen de las condiciones de trabajo, incluyendo la concentración y la temperatura del hierro pentacarbonilo esencialmente puro y de la proporción de luz dentro del margen conveniente de longitudes de onda, generada por los manantiales de luz 12. El hierro pentacarbonilo esencialmente puro obedece a la ley de Beer, es decir que la cantidad de

7.9.67



luz absorbida por el hierro pentacarbonilo esencialmente puro es proporcional a la longitud del recorrido o camino que atraviesa la luz y es proporcional a la concentración molecular del hidrro pentacarbonilo esencialmente pu-
5 ro en el recorrido que atraviesa la luz. Así, se selecciona el radio del cilindro de vidrio de manera que una porción sustancial de la luz que penetra en el cilindro de vidrio, que está dentro del margen de longitudes de onda convenientes, sea absorbida en el tiempo que transcurre hasta que
10 alcanza el eje longitudinal del cilindro de vidrio. La longitud del cilindro de vidrio depende de la concentración y de la temperatura del hierro pentacarbonilo esencialmente puro y de la eficacia de los manentiales de luz para generar luz dentro de las longitudes de onda convenientes. La
15 longitud apropiada del cilindro de vidrio es aquella longitud en la que la temperatura del hierro pentacarbonilo esencialmente puro no sube hasta los grados seguidamente descritos y en la que la concentración de los productos de reacción no aumenta hasta los grados en los que altas proporciones de las longitudes de onda convenientes son absor-
20 bidas por los mismos.

Cuando se desarrolla el presente procedimiento en una escala industrial continua, dos unidades individuales tal como se describen anteriormente son unidas una con
25 otra para formar una unidad doble. Las unidades dobles son reunidas para formar una batería tal como se representa de forma general por 20 en la figura 2. Las unidades dobles
21 están conectadas en serie por conductos 22. En el extremo de salida 35 de cada una de las unidades dobles 21, el
30 monóxido de carbono generado es evacuado por salidas de



evacuación o purga de vapor del tipo de flotador 23 hacia
colectores de evacuación o purga de monóxido de carbono 24,
para la utilización ulterior o futura. El hierro pentacar-
bonilo líquido es introducido en la primera unidad doble
5 de la serie por la entrada 25 que recibe hierro pentacar-
bonilo líquido enfriado reciclado desde los medios de se-
paración, por ejemplo ciclones 26, pasando por el colector
de alimentación 27, y hierro pentacarbonilo líquido enfria-
do de reposición o completamiento desde el colector de re-
10 posición 28. Tal como se muestra en la figura 3, un cierto
número de baterías 20 pueden ser unidas una con otra en pa-
ralelo para formar una instalación global indicada general-
mente por 30, para reducir los costes de inversión o ins-
talación de equipos tales como cambiadores de calor, bombas,
15 etc. adicionales. La suspensión de hierro eneacarbonilo en
hierro pentacarbonilo líquido, recuperada de los medios de
separación 26, es conducida a través del colector de hierro
eneacarbonilo 31 al separador, por ejemplo una centrífuga
32, para alcanzar una separación mas completa del producto
20 de hierro eneacarbonilo. El hierro pentacarbonilo líquido
recuperado de los separadores 26 y 32 es reunido o combina-
do y es enviado al cambiador de calor 33, desde el cual el
hierro pentacarbonilo líquido enfriado es reciclado a tra-
vés del colector de alimentación 27. Hierro pentacarbonilo
25 líquido enfriado de reposición es añadido de forma conti-
nua a través del colector o alimentador de reposición 28,
para compensar las pérdidas de hierro pentacarbonilo por
la reacción fotoquímica.

30 Para llevar el invento a la práctica, se prefie-
re irradiar hierro pentacarbonilo esencialmente puro fluyen-



te a una temperatura desde aproximadamente -20°C a aproximadamente $+20^{\circ}\text{C}$ con luz dentro de las longitudes de ondas de aproximadamente 400 μ a 600 μ . La producción de un kilogramo de hierro eneacarbonilo requiere al menos 206,7 watio-hora de luz del margen de longitudes de onda especificado, y una cantidad más práctica es de 666 watio-hora por kg de producto. Después de que la concentración de hierro eneacarbonilo llega a aproximadamente 2g por litro, es decir 0,15% en moles, el hierro pentacarbonilo esencialmente puro es separado del hierro eneacarbonilo sólido. Si, después de la separación, la temperatura del hierro pentacarbonilo sustancialmente puro está por debajo de aproximadamente $+10^{\circ}\text{C}$, el hierro pentacarbonilo esencialmente puro es expuesto de nuevo a la luz que está dentro de las longitudes de onda de aproximadamente 400 μ a aproximadamente 600 μ . Antes de volver a exponer a la luz al hierro pentacarbonilo esencialmente puro separado, se puede añadir hierro pentacarbonilo esencialmente puro de reposición para ajustar tanto el volumen como la temperatura. En el caso en que la temperatura del hierro pentacarbonilo esencialmente puro haya llegado a aproximadamente $+10^{\circ}\text{C}$ o a temperatura superior, el hierro pentacarbonilo esencialmente puro es conducido a un cambiador de calor para disminuir su temperatura hasta al menos aproximadamente -10°C . El monóxido de carbono, otro producto de la reacción, es retirado de forma continua. Convenientemente, se controla la altura o espesor de la capa de hierro pentacarbonilo esencialmente puro fluyente, de forma que la altura o espesor no exceda de lo necesario para absorber completamente la luz que está dentro de las longitudes de

343991



onda de aproximadamente 400 μ a aproximadamente 600 μ
y para absorber parcialmente luz por encima de 600 μ .

5 Se ha encontrado que, para un procedimiento co-
mercial, la luz deberá consistir en su mayor parte en luz
dentro de las longitudes de onda de aproximadamente 400 μ
a aproximadamente 600 μ a causa de que las longitudes de
onda inferiores a 400 μ son absorbidas con tanta rapidez
que se deposita hierro eneacarbonilo sobre las ventanas
de paso de luz, y pronto interrumpe la reacción bloqueando
10 la admisión de la luz, y con longitudes de onda superiores
a aproximadamente 600 μ se deben disponer recorridos exce-
sivamente largos a lo largo del hierro pentacarbonilo. Con
longitudes de onda incluso mas largas, tales como las su-
periores a 1000 μ , se disipan en forma de calor cantida-
des sustanciales de la luz.
15

Para describir con mas detalle los límites de la
luz deseable, se hace referencia a la tabla V, que da las
longitudes de recorrido que se deben disponer para lograr
una absorción esencialmente completa de luz (es decir de
20 99%) en hierro pentacarbonilo esencialmente puro. Con 400
 μ , la luz es esencialmente absorbida de forma completa por
hierro pentacarbonilo esencialmente puro. Si la densidad
de luz de 400 μ en la ventana hacia el hierro pentacarbo-
nilo es muy alta, se forma una gran cantidad de hierro enea-
25 carbonilo en la superficie de contacto entre el vidrio y el
hierro pentacarbonilo líquido y forma una película o costra
del hierro eneacarbonilo sólido sobre la ventana, bloquean-
do la admisión de nueva cantidad de luz. Como es difícil
limpiar la ventana por raspado o por rápida circulación del
líquido, se prefiere mantener lo mas baja posible, prefe-
30 riblemente próximo a cero la densidad de luz de 400 μ y

8.9.67



de longitudes de onda por debajo de este límite, en la superficie de contacto. Esto se puede lograr disponiendo filtros de luz apropiados alrededor de la tubería de reacción, sobre la pared reflectora o alrededor del manantial de luz. Sin embargo, de manera conveniente, el manantial de luz propiamente dicho deberá seleccionarse de manera que no contenga mas de una cantidad despreciable de su intensidad de luz en longitudes de onda inferiores a 400 mu.

La longitud del recorrido, requerida para una absorción esencialmente completa (de 99%), aumenta rápidamente según aumenta la longitud de onda de la luz y llega a 28 cm con una longitud de onda de 600 mu. Aunque la luz con longitudes de onda más largas no es perjudicial y también puede ser utilizada para la reacción fotoquímica, dicha luz no es considerada muy útil, ya que se habrían de disponer capas muy gruesas de hierro pentacarbonilo esencialmente puro para utilizar completamente dicha luz. El margen de longitudes de onda mas conveniente se encuentra entre aproximadamente 450 y aproximadamente 550 milimicras. La capa de longitud de recorrido necesaria de hierro pentacarbonilo esencialmente puro, para este margen, se encuentran entre aproximadamente 0,8 mm y aproximadamente 3,7 cm. El manantial de luz que se considera el más útil para el presente procedimiento deberá tener su máximo de emisión de luz entre 450 y 550 mu y deberá tener una emisión de luz por debajo de 400 mu solo despreciable.

El margen conveniente de longitudes de onda es desplazado hacia longitudes de onda mas cortas cuando el hierro pentacarbonilo está diluído con disolventes orgánicos. Como resultado de la ley de Beer, la longitud de reco-



rrido requerido para una absorción de 99% es inversamente
proporcional a la concentración de hierro pentacarbonilo.
Por ejemplo, cuando la concentración de hierro pentacarbonilo
es de una décima de la del hierro pentacarbonilo
5 puro, el margen deseable de longitudes de onda es despla-
zado aproximadamente en 50 milimicras hacia longitudes de
onda más cortas.

Otra consideración asociada estrechamente con
las longitudes de onda útiles de la luz, es la pureza del
10 hierro pentacarbonilo de partida. La eficacia de la foto-
síntesis de hierro eneacarbonilo a partir de hierro penta-
carbonilo es afectada marcadamente por la presencia de im-
purezas disueltas, tales como hierro eneacarbonilo
/ $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ /, hierro tetracarbonilo / $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ /, dicobalto
15 octacarbonilo / $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ /, cobalto hierro carbonilo sulfu-
ro / $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{CO})_9\text{S}$ / y níquel carbonilo / $\text{Ni}(\text{CO})_4$ /. El hierro
eneacarbonilo a la temperatura ambiente es un sólido cris-
talino de color oro a naranja, que es virtualmente insolu-
ble en la mayor parte de los disolventes orgánicos y en a-
20 gua, pero muestra una limitada solubilidad en hierro pen-
tacarbonilo. El hierro eneacarbonilo disuelto en hierro
pentacarbonilo da como resultado una solución coloreada
intensamente de amarillo, que aumenta la absorción de luz
sobre la del hierro pentacarbonilo esencialmente puro. Es-
25 ta absorción disminuye la eficacia de la reacción fotoquí-
mica ya que la luz absorbida no está disponible para acti-
var la descomposición de hierro pentacarbonilo. El hierro
eneacarbonilo dispersado pero no disuelto también absorbe
luz dentro del margen de aproximadamente 400 mu a aproxima-
30 damente 600 mu y disipa esta luz en la forma de calor, y

8.9.67

- 10 - 343991



por lo tanto reduce la eficacia de la reacción fotoquímica. Se evitan las desventajas asociadas con el hierro eneacarbonilo disuelto, empleando hierro pentacarbonilo sustancialmente puro que contiene menos de aproximadamente 3×10^{-4} moles de hierro eneacarbonilo disuelto. El $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (hierro tetracarbonilo), el $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{CO})_9\text{S}$ (cobalto hierro carbonilo sulfuro) y el $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (cobalto carbonilo), disueltos, interfieren similarmente con la reacción fotoquímica a causa de que el $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ tiene un color verde oscuro que exhibe coeficientes de absorción crecientes para longitudes de onda decrecientes con máximos a 610 m μ , y 280 m μ , el $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{CO})_9\text{S}$ es de color negro y exhibe un coeficiente de absorción continuamente creciente para luz de longitudes de onda decrecientes, y el $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ tiene un color oscuro que hace menos eficaz a la reacción fotoquímica. Aunque el níquel carbonilo es incoloro, también disminuye la eficacia de la reacción fotoquímica, pero por un mecanismo diferente. Por lo tanto, para la mas eficaz utilización de la luz, las antedichas impurezas deberán ser controladas de manera que el hierro pentacarbonilo contenga, por cada mol de hierro pentacarbonilo, menos de aproximadamente 10^{-6} moles de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, menos de aproximadamente 10^{-6} moles de $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{CO})_9\text{S}$, menos de aproximadamente 10^{-2} moles de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ y menos de 10^{-2} moles de $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Tal como se ha indicado anteriormente, el hierro pentacarbonilo puede estar diluído con disolventes que no afecten desfavorablemente la eficacia de la fotosíntesis. Se pueden utilizar la mayor parte de los disolventes orgánicos, tales como ácido acético, éter de petróleo, benceno, tolueno, y hexano. Cuando se emplean disolventes orgánicos, la concentración de hierro pen-

343991

28 OCT 1957



tacarbonilo puro puede ser desde aproximadamente 1% hasta
aproximadamente 95%, por ejemplo desde aproximadamente 5%
hasta aproximadamente 50%. Se ha encontrado que el ácido
acético glacial es un disolvente particularmente convenien-
te. Un aspecto conveniente que resulta de la utilización
de disolventes orgánicos incoloros, por ejemplo ácido acé-
tico glacial, para el hierro pentacarbonilo, consiste en
que el hierro eneacarbonilo es casi insoluble en la mayor
parte de los disolventes orgánicos y la dilución del hie-
rro pentacarbonilo con disolventes orgánicos disminuye la
disolución de hierro eneacarbonilo en hierro pentacarboni-
lo.

Los datos de la Tabla I confirman que la presen-
cia de impurezas perjudiciales tales como $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$,
 $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{CO})_9\text{S}$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ y un colorante azul de antraquinona,
reducen drásticamente la eficacia de la reacción fotoquímica.
Los ensayos se condujeron utilizando un matraz de vi-
drio de borosilicato de calidad óptica, que contenía hierro
pentacarbonilo el cual fué expuesto a la luz generada por
una lámpara incandescente, que tenía una alta emisión den-
tro del margen de 500 m μ a 600. La confirmación de que los
efectos de pérdida de eficacia luminosa en el caso de
 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ no es el resultado de la dilución del hierro penta-
carbonilo, está mostrada por dos experimentos en los cua-
les una solución de 0,45 moles de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ en 6,98 moles de
 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ fué comparada con una solución de 1,78 moles de áci-
do acético en 6,71 moles de $\text{Fe}(\text{CO})_5$. En el primer experimen-
to, se observó una pérdida de luz de 28,9%, mientras que
en el último experimento, con una dilución incluso mayor
del $\text{Fe}(\text{CO})_5$, no se observó ninguna pérdida de luz. Los re-

8.9.67

- 12 -

343991

sultados están tabulados en términos del porcentaje de pérdida de luz y del rendimiento en monóxido de carbono con relación al hierro pentacarbonilo puro.

TABLA I

| | Impureza o Disolvente | Concentración de $\text{Fe}(\text{CO})_5$, Moles | Concentración de impureza o de disolvente Moles | Rendimien- to de CO con rela- ción al $\text{Fe}(\text{CO})_5$, % | Pérdida de luz % |
|----|----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| 5 | Ninguno | 7,4 | -- | 100 | 0 |
| | Acido Acé- tico | 6,71 | 1,78 | 100 | 0 |
| 10 | $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ | 7,4 | $6,5 \times 10^{-4}$ | 27,4 | 72,6 |
| | $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ | 7,4 | $2,4 \times 10^{-3}$ | 8,4 | 91,6 |
| | $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{CO})_9\text{S}$ | 7,4 | $3,8 \times 10^{-5}$ | 62,2 | 37,0 |
| | $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{CO})_9\text{S}$ | 7,4 | $2,9 \times 10^{-4}$ | 44,0 | 56,0 |
| 15 | $\text{Ni}(\text{CO})_4$ | 7,38 | $5,3 \times 10^{-2}$ | 82,9 | 17,1 |
| | $\text{Ni}(\text{CO})_4$ | 6,98 | $4,5 \times 10^{-1}$ | 71,1 | 28,9 |
| | $\text{Ni}(\text{CO})_4$ | 6,63 | $8,1 \times 10^{-1}$ | 47,4 | 52,6 |
| 20 | Colorante de antra- quinona en ácido acético | 4,5 | $5,1 \times 10^{-5}$ 7,24 | 47* | 53,0 |

(*) Sobre una base de 4,5 moles de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en ácido acético.

La pérdida de eficacia de la reacción fotoquímica, debida el hierro eneacarbonilo disuelto, está relacionada estrechamente con el control de las temperaturas del hierro pentacarbonilo, tal como lo mostrarán las tablas II a VI. La solubilidad del hierro eneacarbonilo en hierro pentacarbonilo depende de la temperatura del hierro pentacarbonilo, tal como lo muestra la Tabla IO. Los resultados de

343991



la Tabla II se obtuvieron saturando hierro pentacarbonilo con hierro eneacarbonilo a la temperatura que se estudiaba y evaporando después el hierro pentacarbonilo en vacío a la temperatura ambiente. El residuo, principalmente hierro eneacarbonilo, fué analizado por valoración en cuanto al contenido de hierro,

TABLA II

| Temperatura °C | Concentración de $Fe_2(CO)_9$ en $Fe(CO)_5$, Moles(litro) |
|----------------|------------------------------------------------------------|
| 0 | $1,34 \times 10^{-3}$ |
| 26 | $2,35 \times 10^{-3}$ |

Las pérdidas de luz atribuidas a cantidades crecientes de hierro eneacarbonilo disuelto según aumenta la temperatura del hierro pentacarbonilo, están mostradas en la Tabla III, Los resultados de la Tabla III muestran que a temperaturas mas bajas se reducen las pérdidas de luz para la luz de la misma longitud de onda, debido a la solubilidad reducida del hierro eneacarbonilo en hierro pentacarbonilo a temperaturas más bajas. Los datos también muestran que con una concentración constante de hierro eneacarbonilo en hierro pentacarbonilo, las pérdidas de luz aumentan para longitudes de onda crecientes

TABLA III

| Temperatura, °C | Pérdidas de luz con diversas longitudes de onda % | | | | | |
|-----------------|---------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 450 mu | 500 mu | 550 mu | 600 mu | 650 mu | 700 mu |
| 25 | 18 | 20 | 27 | 39 | 59 | 98 |
| 20 | 16 | 18 | 25 | 36 | 54 | 90 |
| 10 | 13 | 14 | 20 | 29 | 43 | 72 |
| 0 | 10 | 11 | 15 | 22 | 33 | 55 |
| -10 | 6,7 | 7,5 | 10 | 15 | 23 | 38 |



Una razón adicional para trabajar por debajo de la temperatura ambiente consiste en que el hierro eneacarbonilo, en la presencia de hierro pentacarbonilo, a temperaturas por encima de aproximadamente 25°C, reacciona para formar hierro tetracarbonilo, lo cual se ha mostrado que tiene efectos perjudiciales sobre la reacción fotoquímica

La eficacia de la reacción fotoquímica puede ser controlada adicionalmente disponiendo una longitud de recorrido, para la luz dentro del margen de aproximadamente 5 cm a aproximadamente 50 cm a través del hierro pentacarbonilo, tal que se absorba el 99% de la luz dentro de las longitudes de onda especificadas. Las necesidades de longitudes de recorrido son directamente proporcionales a las longitudes de onda del manantial de luz, tal como se muestra en las tablas IV, V y VI. La tabla IV muestra las longitudes de onda mas largas que serán absorbidas hasta un grado dado para longitudes de recorrido variables, basado en los coeficientes de absorción para el hierro pentacarbonilo esencialmente puro. La Tabla V muestra las longitudes de recorrido necesarias para absorber el 99% de una longitud de onda dada de luz en hierro pentacarbonilo de alta pureza.

TABLA IV

| Absorción % | Longitud de recorrido de 5 cm | Longitud de recorrido de 15 cm | Longitud de recorrido de 50 cm |
|-------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 99 | 556 mu | 582 mu | 612 mu |
| 90 | 572 | 600 | 630 |
| 50 | 598 | 630 | 660 |
| 10 | 650 | 670 | 694 |

343991



TABLA V

| | <u>Longitud de onda μ</u> | <u>Longitud de recorrido para una absorción de 99% a 25°C, cm</u> |
|----|------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| | 250 | $3,09 \times 10^{-5}$ |
| 5 | 300 | $5,89 \times 10^{-4}$ |
| | 350 | $1,38 \times 10^{-3}$ |
| | 400 | $5,63 \times 10^{-3}$ |
| | 450 | $7,95 \times 10^{-2}$ |
| | 500 | 0,83 |
| | 550 | 3,72 |
| 10 | 600 | 28,2 |
| | 650 | 240, |
| | 700 | 5020, |

15 En la Tabla VI, el porcentaje de luz que puede ser utilizado en la práctica para la reacción fotoquímica está mostrado para diversas longitudes de onda con diversas longitudes de recorrido, tomando en consideración la solubilidad del hierro eneacarbonilo en hierro penta-

20 carbonilo líquido a una temperatura dada. Se puede observar que, para fines prácticos, la luz de longitudes de onda más largas que 600 μ pierde rápidamente utilidad. También resulta evidente que es deseable llevar a cabo la reacción a una baja temperatura, ya que el grado de utilización de la luz aumenta con una solubilidad decreciente del hierro

25 eneacarbonilo.

30

343991

9.9.67



TABLA VI

| Longitud de onda mu | Porcentaje de luz que puede ser utilizado para la reacción fotoquímica | | | | |
|---------------------|------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------|----|
| | 5 cm de longitud de recorrido a 20°C | 15 cm de longitud de recorrido a 20°C | 15 cm de longitud de recorrido a -10°C | 50 cm de longitud de recorrido a 20°C | |
| 5 | 450 | 83 | 83 | 93 | 83 |
| | 500 | 81 | 81 | 91 | 81 |
| | 550 | 74 | 74 | 90 | 74 |
| | 600 | 31 | 58 | 77 | 65 |
| 10 | 650 | 2 | 11 | 29 | 30 |
| | 700 | - | 1 | 1 | 2 |

Otro aspecto del invento consiste en controlar la longitud de onda de la luz que se irradia, no sólo para mantener un funcionamiento satisfactorio y eficaz, sino también para controlar el calor generado por esta luz en la reacción fotoquímica. Dentro de las longitudes de onda de 400 mu a 700 mu, 1 mol de hierro eneacarbonilo se formará por absorción desde aproximadamente 71,8 kilocalorías a aproximadamente 41,1 kilocalorías de energía. Esencialmente toda esta energía termina en forma de calor. Por lo tanto, es deseable utilizar predominantemente luz con longitudes de onda mas largas y menor energía, para hacer mínima la necesidad de refrigeración.

Con el fin de proporcionar a los técnicos en la materia una mejor comprensión del invento y/o una mejor apreciación de las ventajas del invento, se dan los siguientes ejemplos ilustrativos.

Ejemplo I.- Una lámpara fluorescente verde de 15 wátios que tenía una emisión máxima de luz con una longitud de onda de 530 mu y una emisión total de 1200 lúmenes



(o aproximadamente 0,033 Einsteins por hora) fue rodeada por una capa concéntrica de hierro pentacarbonilo recientemente destilado y esencialmente puro, y una envolvente concéntrica de agua de refrigeración a 15°C. Se observó la velocidad de desprendimiento de monóxido de carbono durante la reacción fotoquímica. La velocidad inicial era de 0,24 litros por hora. En un periodo de varias horas, disminuyó la velocidad de producción de monóxido de carbono a causa de que se acumuló hierro eneacarbonilo sólido en el reactor y disminuyó la eficacia fotoquímica. La velocidad inicial de producción de monóxido de carbono es equivalente a la producción de 3,2 g de hierro eneacarbonilo por hora. La proporción de conversión lograda es de 10,4 Einsteins o de aproximadamente 666 watios-hora de luz por kg de hierro eneacarbonilo, equivalente bajo estas condiciones a un consumo de energía eléctrica de aproximadamente 4,67 kilowatios hora por kg de hierro eneacarbonilo.

Ejemplo II.- Se repitió el ensayo descrito en el Ejemplo I utilizando hierro pentacarbonilo comercial que contenía vestigios de hierro tetracarbonilo y otras impurezas. La velocidad inicial de desprendimiento de monóxido de carbono era de 0,16 litros por hora, que es equivalente a la producción de 2,1 g de hierro eneacarbonilo por hora.

Ejemplo III.- El ensayo descrito en el Ejemplo I se realizó con un tubo fluorescente de 15 watios que estaba descrito como blanco frío y tenía una alta emisión de luz entre 550 y 600 mμ, pero también tenía una porción significativa de su luz en longitudes de onda inferiores a 450 mμ. El experimento dió como resultado la formación de una

9.9.67

costra de hierro eneacarbonilo en las paredes de la ventana en un espacio de varias horas, obstruyendo de esta manera el paso de luz de forma que la producción de hierro eneacarbonilo se interrumpió o paralizó virtualmente.

- 5 Ejemplo IV.- Un matraz de vidrio de borosilicato de calidad óptica de un litro, equipado con un agitador, y rodeado por un baño de temperatura constante alimentado por agua corriente, fué cargado con un volúmen constante de hierro pentacarbonilo. El líquido fué irradiado por
- 10 una lámpara incandescente de alta tensión de 1000 watios, montada a una distancia de 300 mm del centro del matraz. A una distancia de 150 mm, una abertura de ventana de 100 x x 75 mm de sección seleccionó o separó un rayo de luz, interceptando el resto de la luz emitida. El manantial de
- 15 luz incandescente tenía una alta emisión en el extremo de longitud de onda larga del espectro visible y en el infrarrojo, pero no tenía virtualmente intensidad con longitudes de onda inferiores a 450 μ . Hierros pentacarbonilos de diversas calidades fueron expuestos al rayo de luz por
- 20 períodos de una hora, y se determinó el rendimiento de hierro eneacarbonilo después de filtración y pesado del precipitado sólido.

Los resultados fueron los siguientes:

| | | Rendimiento (gramos) |
|----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| 25 | Fe(CO) ₅ de alta pureza recientemente destilado | 6,4 |
| | Fe(CO) ₅ de alta pureza después de exposición a la luz almacenado a la temperatura ambiente por periodos de | |
| | 1 día | 5,4 |
| | 2 días | 4,8 |
| | 3 días | 4,2 |
| 30 | Fe(CO) ₅ de calidad comercial | 4,7 |



Los resultados demuestran el efecto perjudicial de mantener hierro pentacarbonilo a la temperatura ambiente o superior, después de que fuera expuesto a la luz. El envejecimiento del hierro pentacarbonilo líquido está acompañado por un visible cambio de color desde naranja brillante a rojo mate y es el resultado de la formación de vestigios de hierro tetracarbonilo, $\text{Fe}(\text{CO})_{12}$ a partir de hierro eneacarbonilo que estaba presente en forma disuelta.

5
10 Ejemplo V.- Hierro pentacarbonilo esencialmente puro y no diluído, a una temperatura de aproximadamente -10°C , fué hecho pasar a través de un tubo transparente de 75 mm de diámetro con una velocidad de 3,78 litros por minuto. El tubo transparente fué irradiado con 10 lámparas fluorescentes verdes de 215 watios que generaron un total de 350 watios (ó 5,6 Einsteins/hora) de luz dentro del margen de longitudes de onda de 400 a 600 mu. Después de fluir a través de 240 cm de tubo transparente, la temperatura del hierro pentacarbonilo líquido había aumentado hasta $+10^{\circ}\text{C}$ y se habían producido 2,000 g de hierro eneacarbonilo por cada litro de hierro pentacarbonilo, con el desprendimiento de $131,61 \text{ cm}^3$ de monóxido de carbono. El hierro pentacarbonilo, que contenía hierro eneacarbonilo sólido, fué filtrado y el hierro pentacarbonilo líquido fué recogido y reciclado. Bajo estas condiciones se produjeron 0,45 kg por hora de hierro eneacarbonilo.

15
20
25
30 Ejemplo VI.- Se combinaron dos unidades de 10 lámparas cada una, para formar una doble unidad con una longitud total de 480 cm, y 10 de estas dobles unidades fueron combinadas para formar una batería de reactores.



El hierro pentacarbonilo esencialmente puro a -10°C fué hecho pasar a través de la tubería transparente a una velocidad de 75,6 litros por minuto. Al final de la batería, la temperatura se habia elevado hasta $+10^{\circ}\text{C}$, y se habían
5 producido 2,000 g de hierro eneacarbonilo por litro de hierro pentacarbonilo con el desprendimiento de $131,61\text{ cm}^3$ de monóxido de carbono. La mezcla fué separada, por medio de un ciclón, en una corriente de hierro pentacarbonilo líquido que fué enfriada y reciclada y en una suspensión
10 de hierro eneacarbonilo en hierro pentacarbonilo, que fué enviada a un medio de filtración para la separación final del producto. Bajo estas condiciones, se produjeron 9 kg/hora de hierro eneacarbonilo.

El hierro eneacarbonilo ha disfrutado sólo de un
15 limitado éxito comercial, principalmente a causa de que no se disponía de ningún procedimiento rentable o económico apropiado para producirlo a escala comercial. Sin embargo, ya que el hierro eneacarbonilo es un sólido a temperaturas ordinarias, puede ser transportado con mayor facilidad, y
20 una vez recibido por el consumidor puede ser calentado para formar hierro pentacarbonilo que puede ser empleado en técnicas metalúrgicas de vapor. El hierro eneacarbonilo también puede ser calentado rapidamente para formar polvo de hierro que puede ser empleado en procedimientos pulvi-
25 metalúrgicos, o puede ser empleado como catalizador con gran ventaja, ya que tiene una superficie muy activa. Otras utilizaciones del hierro eneacarbonilo son la utilización directa del hierro eneacarbonilo en pulvimetalurgia, tanto en calidad de aglutinante como de lubricante, o en composiciones de pintura en las que se desea proteger miembros
30



expuestos de hierro o de acero. El hierro eneacarbonilo puede ser producido a escala comercial por el procedimiento del presente invento, y ahora el hierro eneacarbonilo puede emplearse de manera rentable en las aplicaciones antes enumeradas.

Aunque el presente invento se ha descrito en unión con realizaciones preferidas, se ha de sobrentender que se puede recurrir a modificaciones y variaciones sin apartarse del espíritu y del alcance del invento, tal como lo comprenderán fácilmente los técnicos en la materia. Se considera que dichas modificaciones y variaciones se encuentran dentro del límite y alcance del invento y de las siguientes reivindicaciones.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 25 de agosto de 1966, con el número 575.032, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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

- 1.- Un procedimiento para la producción de hierro eneacarbonilo por irradiación de hierro pentacarbonilo líquido, caracterizado por el hecho de que hierro pentacarbonilo esencialmente puro es irradiado con luz de longitudes

9.9.67



de onda entre 400 y 700 milimicras a una temperatura por debajo de aproximadamente 20°C.

5 2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la temperatura se encuentra entre -10°C y +10°C.

10 3.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que el hierro pentacarbonilo esencialmente puro es una solución al 1-95% en peso en un disolvente orgánico incoloro.

4.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que el disolvente es ácido acético, éter de petróleo, benceno, tolueno o hexano.

16 5.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que el hierro eneacarbonilo es separado por enfriamiento del hierro pentacarbonilo, y el hierro pentacarbonilo es reciclado a la irradiación.

20 6.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que el hierro eneacarbonilo es separado cuando la concentración se aproxima o llega a 0,15% en moles.

25 7.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que se suministran entre 206,7 y 666 watios de luz por kg de hierro eneacarbonilo.

30 8.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por el hecho de que las longitudes de onda de la luz se encuentran

343991



entre 450 μ y y 600 μ y.

5 9.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el hierro pentacarbonilo contiene, por cada mol de hierro pentacarbonilo líquido, menos de 3×10^{-4} moles de hierro eneacarbonilo disuelto, menos de 10^{-6} moles de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, menos de 10^{-2} moles de $\text{Ni}(\text{CO})_4$, menos de 10^{-6} moles de $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{CO})_9\text{S}$ y menos de aproximadamente 10^{-2} moles de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

10 10.- Un procedimiento para la producción de hierro eneacarbonilo por irradiación de hierro pentacarbonilo líquido.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

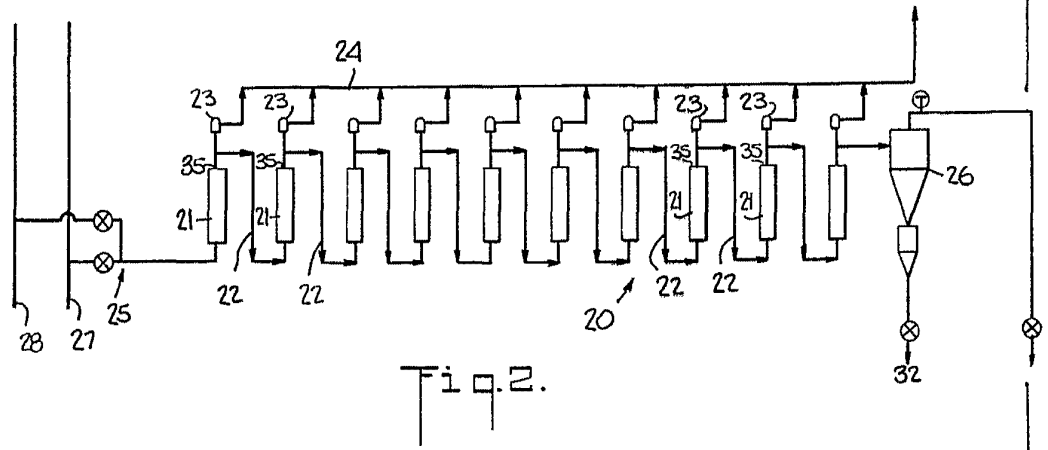
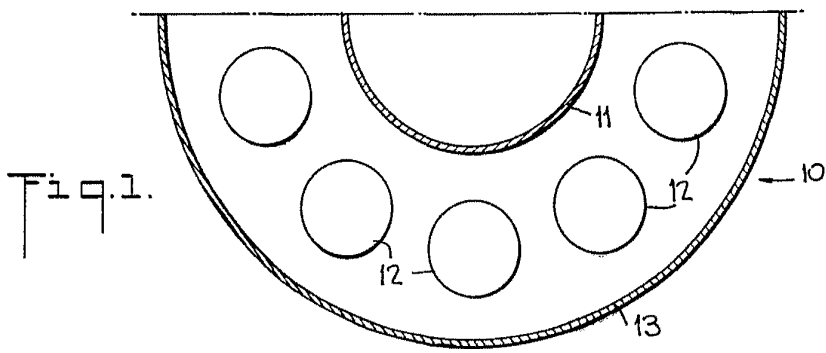
Esta Memoria consta de veinticuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

ALL
OCT 10 1968

343991

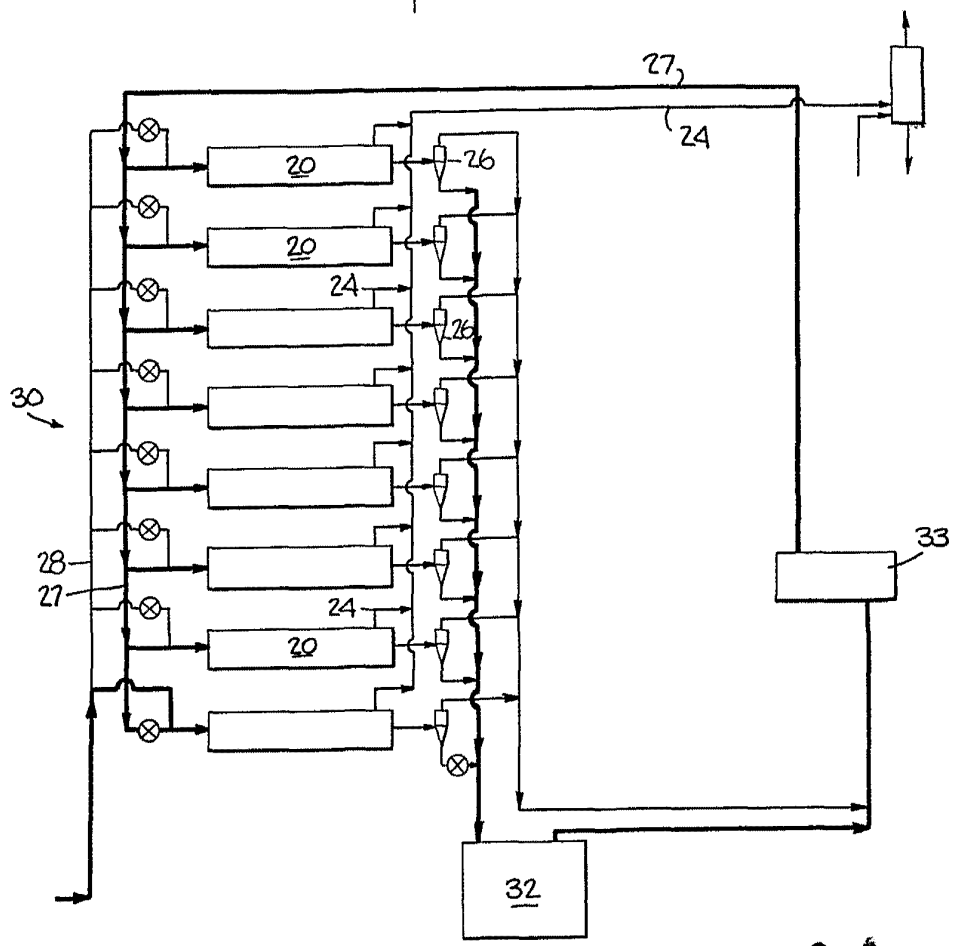


343991

Alberto de Euzabert
Esp. Esch.



Fig. 3.



343991

Alberto de Elvira
Inventor