



PATENTE DE INVENCION

que por veinte años, para España, se solicita a favor de la -
firma RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente
en OBERHAUSEN-HOLTEN (ALEMANIA), Bruchstr. 219, por: "PROCEDI-
MIENTO PARA LA OBTENCION DE MEZCLAS GASEOSAS QUE CONTIENEN HIDRO-
GENO Y MONOXIDO CARBONICO."

MEMORIA DESCRIPTIVA

5 Combinaciones que contienen enlaces dobles de carbono
pueden reaccionar en presencia de catalizadores, en especial de
combinaciones de carbonilo de cobalto, con monoxido carbonico e
hidrogeno. Esta reacción ha encontrado entrada en gran escala en
la tecnica bajo el nombre de oxosintesis o hidroformilación y
sirve para la fabricación de aldehidos y alcoholes que contie-
nen un atomo de carbono más que las olefinas iniciales (compare-
se J. Falbe, Synthesen mit Kohlenmonoxyd, Berlin-Heidelberg-New
York 1.967, pag. 3) y siguientes). Generalmente se produce en
10 la reacción una mezcla de aldehidos isomeros. Solo con la apli-
cación de combinaciones olefinicas simétricas no isomerables me-
diante emigración de enlace doble se forma unicamente un aldehido.
Como productos derivados se forman mediante reacciones sucesivas -



de los aldehidos y alcoholes unos alcoholes de mayor grado, es-
15 teres y acidos carbonicos que, debido a su grado de ebullición
quedan durante la elaboración de la mezcla de reacción como re-
siduos de la destilación. Estas partes componentes de mayor gra-
do de ebullición que se denominan a menudo aceite espesado pueden
20 ser transformadas solos en reducidas porciones en productos de
valor. Pero incluso de los aldehidos isomeros que se producen ge-
neralmente como producto principal simultaneamente todos los -
isomeros no pueden ser tratados con el mismo exito. Asi pues re-
presenta el n-butiraldehido que se origina en la hidroformila-
ción de propileno una sustancia inicial valiosa para numerosas
25 reacciones ejercidas termicamente. En cambio no se consiguio has-
ta el presente conducir la iso-combinación originada simultanea-
mente en menores volumenes a un correspondiente aprovechamiento
economico.

Existia por tanto el problema de desarrollar un proce-
30 dimiento que permite transformar tanto las partes de elevado pun-
to de ebullición que se producen en la oxo-sintesis como produc-
tos derivados, como los aldehidos menos adaptables para la si-
guiente preparación, en tales combinaciones que pueden ser apro-
vechados termicamente en atención de puntos de vista economicos.
35 Como prometedor en particular aparecía en esta relación la oxi-
dación parcial de los citados productos en mezclas gaseosas que
contienen hidrogeno y monoxido carbonico y que pueden ser uti-
lizados como gases de sintesis por ejemplo en la fabricación de
amoniaco o incluso y despues de la adición de una olefina nueva-
40 mente en la oxo-sintesis.

Es conocido ya producir mezclas gaseosas que contienen
hidrogeno y monoxido carbonico mediante combustión incompleta de
material que contiene hidrocarburo con un gas que contiene oxige-
no. Tal procedimiento está descrito por ejemplo en la patente -
45 britanica 780.120. Según dicha patente son conducidos hidrocar-
buros junto con gas que contiene oxigeno y con vapor de agua reca-
lentado a presión a una cámara de combustión de tipo de construc-
ción especial, procurandose una mezcla intima de las sustancias



50 iniciales. Según este procedimiento son aplicados como material de carga que contiene carbono exclusivamente hidrocarburos, por ejemplo determinadas fracciones de petróleo. En cada caso se trata de la aplicación de combinaciones libres de oxígeno.

55 Se ha encontrado que para la obtención de mezclas gaseosas que contienen hidrógeno y monóxido carbónico mediante la oxidación parcial de combinaciones de carbono se trabaja con oxígeno o gases que contienen oxígeno en presencia de vapor de agua a elevada temperatura y elevada presión con todo éxito de tal manera que se aplica como combinaciones carbonicas los productos derivados o residuales de las hidroformilaciones, en particular, 60 isobutiraldehído, efectuándose la gasificación a temperaturas entre 1100 y 1600°C y presiones entre 20 y 50 atm.

Según el procedimiento de la invención es sorprendentemente posible transformar los más distintos productos derivados que contienen oxígeno y resultan durante la hidroformilación de 65 olefinas, no siendo aprovechables para otros fines, en una mezcla gaseosa constituida en esencial por óxido carbónico e hidrógeno y apropiada para su aplicación en numerosas síntesis. Aparte se forman en volumen reducido, según las condiciones de reacción que se elijan, hidrocarburos saturados, en particular metano, y 70 dióxido carbónico, así como negro de humo.

Las temperaturas a las que se efectúa la reacción son variables dentro de amplio límite, obteniéndose resultados óptimos, cuando se trabaja a temperaturas entre 1400 y 1600°C. Si se hace reaccionar las sustancias iniciales entre sí a temperaturas 75 más bajas, se obtiene en la mezcla gaseosa resultante una mayor parte en hidrocarburo y negro de humo.

Fundamentalmente puede efectuarse la reacción de los productos iniciales que contienen oxígeno, mediante gases que contienen oxígeno y vapor de agua incluso sin empleo de presión. Este método operatorio no ofrece sin embargo generalmente ventajas 80 algunas. En ello hay que tener en cuenta que incluso la preparación de los gases de reacción, en especial la separación del dióxido carbónico existente en el gas de reacción, sea efectuada



- 4 -

convenientemente a elevada presión. Según invención se realiza
35 por tanto la reacción a presiones de 20 hasta 50 atm., preferen-
temente de 30 hasta 40 atm.

El oxígeno necesario para la reacción es introducido,
sea en forma pura o que sea admitido al reactor como mezcla ga-
seosa rica en oxígeno. Para la transformación completa en monoxi-
90 do carbonico e hidrogeno se necesitan por cada hilo de productos
derivados y residuales de la hidroformilación 0,4 hasta 0,6 Nm³
de oxígeno.

La cantidad de vapor de agua que se ha de emplear,
depende del contenido de carbono en el material inicial que se
ha de reaccionar. Ha resultado conveniente aplicar una molecula
de agua en forma de vapor de agua sobre 4 hasta 6 moleculas de
carbono. Si se trabaja sobre el limite inferior del citado margen,
entonces es contenida la formación de dióxido carbonico, mien-
tras que mediante mayor adición de vapor de agua es aumentada
95 en el gas de reacción la parte de dióxido carbonico.

Para la realización del procedimiento según invención
son apropiados reactores generalmente conocidos empleados para
la producción de mezclas gaseosas de hidrogeno y monóxido car-
bnico mediante combustión incompleta de hidrocarburo. Oxígeno
100 o, respectivamente, gas que contiene oxígeno y el producto que se
ha de tratar son introducidos en precalentadores separados a -
temperaturas de 350°C aproximadamente e introducidos junto con
el vapor calentado igualmente hasta 350°C aproximadamente en el
propio recinto de reacción. Según una forma de realización es-
105 pecialmente favorable del procedimiento según invención los pro-
ductos iniciales precalentados procedentes de la oxo-síntesis
son introducidos por tobera a través de un conducto de admisión
en forma de cono hueco en el reactor. Simultaneamente son infla-
dos a través de orificios dispuestos tangencialmente en torno
110 de este conducto de admisión oxígeno o respectivamente gases ri-
cos en oxígeno y vapor de agua de tal manera que realizan un
movimiento circular. De este modo se consigue el que durante el
encuentro con el producto que se ha de hacer oxidar parcialmente
y que es inyectado por tobera tenga lugar una mezcla íntima desa-



115 rrollandose completamente la reacción en un corto tiempo.

El gas del producto caliente que abandona el reactor primero es refrigerado por ejemplo en un cambiador termico y seguidamente liberado en un separador de agua separada por condensación y de negro de humo, pudiendo completarse eventualmente la separación de negro de humo mediante inyección adicional de agua. La separación de dióxido carbonico se efectua según procedimientos conocidos por ejemplo mediante lavado con agua de presión o alcali. Puesto que las sustancias iniciales tratadas según el procedimiento de la invención son libres de azufre no es necesario una desulfuración del gas de reacción.

120 Ejemplo 1º. La oxidación parcial de los productos derivados o residuales procedentes de hidroformilaciones fué efectuada en un grupo de aparatos de ensayo constituido por bombas de alimentación, vaporizadores, recalentadores, hornos de escisión, refrigeradores y separadores.

130 Pieza clave del sistema era el horno de escisión, un tubo de 1200 m/m de longitud y 300 m/m de diámetro y revestido de una capa de masa prensada refractaria de 50 m/m de grueso. Para el aislamiento termico la masa prensada es rodeada además por una capa de masa aislante de 12 m/m de grueso. El diámetro del recinto de reacción era de 76 hasta 77 m/m.

135 La medición de la temperatura se efectuaba en el cono de la llama en el centro del tubo y en la salida del tubo. La formación de la llama podia ser observada a través de una ventanilla montada en el fondo del recinto de reacción.

140 Los productos a tratar fueron introducidos en el recinto de reacción en forma gaseosa por el fondo del mismo a través de una tobera de combustión de acero especial constituida por un tubo doble. En este proceso los productos organicos a tratar fueron inyectados por tobera a través de un tubo interior en forma de cono hueco. El angulo era, debido al reducido diámetro del tubo de reacción, de 15º max. El horno de ensayo irradiaba aproximadamente 1280 kcal de calor por hora. El horno de escisión fué llevado primero a una temperatura de 1400 hasta -

145

150 1450ºC con ayuda de una llama de gas ciudad y oxigeno. A conti-



nuación fueron vaporizados 3616 kilos de isobutiraldehido por hora recalentados hasta 350°C e introducidos a través del tubo interior de la tobera de combustión en el horno de escisión. A través del tubo envolvente de la tobera de combustión llegaba simultaneamente al recinto de reacción una mezcla de vapor de agua oxigeno recalentada separadamente hasta 350°C. La mezcla de vapor de agua - oxigeno introducida cada hora constaba de 1066 gr de vapor y 2,18 Nm³ de oxigeno. La temperatura de reacción en la llama era de 1500°C y la presión de 1 atmosfera. El gas de escisión de aproximadamente 1100°C fué templado inmediatamente despues de la salida del horno de escisión con ayuda de un refrigerador y conducido para la separación del agua excedente a través de un separador. Una parte del negro de humo originado durante la reacción fué separada junto con el agua del condensado, el resto por filtraje. El volumen total del negro de humo era aproximadamente 1/7 hasta 1/5 de la cantidad de negro de humo obtenida con ocasión de un ensayo comparativo con nafta.

Se obtuvo gas de la siguiente composición:

	H ₂	44,7%
170	CO	48,5%
	CO ₂	5,5%
	CH ₄	1,3%

produciendose por cada kilogramo de isobutiraldehido las siguientes cantidades de gas:

	H ₂	1.007 Nm ³
	CO	1.091 Nm ³
	CO ₂	0,124 Nm ³
	CH ₄	0,030 Nm ³

180 Ejemplo 2º. De acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 1º una mezcla de los productos derivados y residuales procedentes de la hidroformilación de propileno que estaba constituida por isobutiraldehido, aceite espesado y el primer producto de la destilación de butanol y mostraba la siguiente analisis:

185	Carbono	65,15%
	hidrogeno	11,50%



oxigeno 23,35%
peso molar 92

190 fué escindida mediante oxidación parcial con oxigeno. La temperatura de reacción era de 1500°C, la presión de 1 atm. y la pasada 3,2 kilos de producto organico por hora. Por cada kilogramo de producto tratado fueron añadidos 78 gr de vapor de agua y 0,570 Nm³ de oxigeno. El gas de escisión primario tenía la siguiente composición:

195 H₂ 47,1%
CO 49,1%
CO₂ 3,4%
CH₄ 0,4%

200 Por kilogramo de producto tratado se presentaban las siguientes cantidades de gas:

H₂ 1,083 Nm³
CO 1,126 Nm³
CO₂ 0,077 Nm³
CH₄ 0,010 Nm³

205 Ejemplo 3º. Correspondiente al procedimiento descrito en el ejemplo 1º el isobutiraldehido fué escindido autotermicamente con oxigeno a una presión de 30 atm. La temperatura era de 1480°C y la pasada de 3,8 kilos de isobutiraldehido por hora.

210 Por cada kilogramo de isobutiraldehido fueron añadidos 430 gr. de vapor de agua y 0,630 Nm³ de oxigeno. El gas de escisión tenía la siguiente composición:

215 H₂ 44,7%
CO 44,5%
CO₂ 9,0%
CH₄ 1,8%

Por cada kilogramo de isobutiraldehido se obtenian los siguientes volúmenes de producción de gas:

220 H₂ 1,005 Nm³
CO 1,002 Nm³
CO₂ 0,202 Nm³
CH₄ 0,040 Nm³



225 Descrita suficientemente la naturaleza y alcance de la presente invención se hace constar que en la misma podrán ser variables los materiales, dimensiones y en general aquellos otros detalles accesorios o secundarios que no alteren, cambien ni modifiquen la esencialidad propuesta.

Los terminos en que queda redactada esta memoria son ciertos y fiel reflejo del objeto descrito, debiendose tomar en un sentido más amplio y nunca en forma limitativa.

230

REIVINDICACIONES

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

235 1ª.- Procedimiento para la obtención de mezclas gaseosas que contienen hidrogeno y monoxido carbonico, mediante oxidación parcial de combinaciones de carbono con oxigeno o gases oxigenados en presencia de vapor de agua a elevada temperatura y elevada presión, caracterizado porque se aplican como combinaciones de carbono productos derivados y residuales procedentes de las hidroformilaciones, en especial isobutiraldehido, efectuandose la gasificación a temperaturas entre 1100 y 1600°C y presiones entre 20 y 50 atmosferas.

240 2ª.- Procedimiento para la obtención de mezclas gaseosas que contienen hidrogeno y monoxido carbonico, según reivindicación 1ª, caracterizado porque la reacción es efectuada a presiones de 30 hasta 40 atmosferas.

245 3ª.- Procedimiento para la obtención de mezclas gaseosas que contienen hidrogeno y monoxido carbonico, según reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque la reacción es efectuada a temperaturas de 1400 hasta 1600°C.

250 4ª.- Procedimiento para la obtención de mezclas gaseosas que contienen hidrogeno y monoxido carbonico, según reivindicaciones 1ª hasta 3ª, caracterizado porque los productos iniciales son inyectados al reactor por toberas a través de un conducto de admisión en forma de un cono hueco, insuflandose simultaneamente a través de orificios, dispuestos tangencialmente sobre el contorno de dicho conducto de admisión, oxigeno o, respectivamente

255



28 FEB 1969

gases con alto porcentaje de oxígeno y vapor de agua de tal manera que ellos efectúan un movimiento circular.

260

5a.- " PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MEZCLAS GASEOSAS QUE CONTIENEN HIDROGENO Y MONOXIDO CARBONICO."

Consta la presente memoria descriptiva de nueve hojas numeradas y mecanografiadas.

MADRID,

28 FEB 1969

RODOLFO DE LA TORRE
P. P.

Emilio García Arceaga