

372774

P. 42.969

File No P/1722 E. 62

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-07</u>
SUBCLASE <u>B</u>

22 OCT. 1969

Memoria descriptiva 372774



para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de THE LUMMUS COMPANY

entidad / ~~extranjeridad~~ norteamericana

con domicilio en 1515 Broad Street, Bloomfield, N.J.,

Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UN COMPUESTO DE CARBONILO" (Clase Internacional CO7b)



Esta invención se refiere a la oxidación de hidrocarburos y más particularmente a la producción de aldehidos, cetonas y ácidos a partir de hidrocarburos.

5 La producción de aldehidos, cetonas o ácidos a partir de hidrocarburos se conoce en la técnica; pero en general tal producción requiere un material de partida caro o la producción inicial de compuestos intermedios. Así, por ejemplo, en la producción de acetaldehido a partir de un hidrocarburo, el material de partida es generalmente  
10 etileno, una materia prima cara. En la producción, por ejemplo, de benzaldehido, el material de partida puede ser tolueno, pero el tolueno se convierte inicialmente en un producto intermedio cloro-sustituído, el cual se convierte posteriormente en benzaldehido.

15 De acuerdo con la invención, una alimentación, que contiene un hidrocarburo, se pone en contacto con una sustancia fundida que contiene un haluro metálico multivalente en sus estados de valencia superior e inferior y un gas que contiene oxígeno para producir un derivado oxigenado de los hidrocarburos, que puede ser un aldehido, cetona,  
20 o ácido, generalmente un aldehido o cetona.

La sustancia fundida contiene un haluro de un metal multivalente, es decir, de un metal que tiene más de un estado de valencia positiva, tal como manganeso, hierro,  
25 cobre, cobalto o cromo, preferiblemente un cloruro o bromuro del metal, siendo preferidos los cloruros y bromuros de cobre, en particular los cloruros de cobre. En el caso de haluros de metales multivalentes de punto de fusión superior, tales como los cloruros de cobre, se añade al haluro  
30 del metal multivalente un haluro de un metal univalente, es-



to es, de un metal que posee un solo estado de valencia  
positiva, que sea no volátil y resistente a la acción del  
oxígeno en las condiciones del procedimiento, a fin de for-  
mar una mezcla de sales fundidas que tenga un punto de fu-  
5 sión reducido. Los haluros de metales univalentes, siendo  
preferidos los cloruros y bromuros, particularmente los  
cloruros, son preferiblemente haluros de metales alcalinos,  
tales como cloruro de potasio y cloruro de litio en parti-  
cular, pero debe entenderse que se pueden emplear también  
10 otros cloruros metálicos y mezclas de los mismos, tales co-  
mo los haluros de metales pesados de los Grupos I, II, III  
y IV de la Tabla Periódica; p. ej., cloruro de zinc, de  
plata y de talio. Los haluros de metales univalentes se  
añaden en general en una cantidad suficiente para ajustar  
15 el punto de fusión de la mezcla de sales fundidas a una  
temperatura inferior a unos 260°C, y en el caso de una mez-  
cla de sales cloruro de cobre y cloruro potásico, la com-  
posición del fundido está comprendida entre aproximadamen-  
te 20% y 40% en peso, siendo preferiblemente del 30% en  
20 peso aproximadamente, de cloruro potásico, estando consti-  
tuido el resto por cloruro de cobre. El fundido contiene  
generalmente 5% en peso, como mínimo, del haluro metálico  
de valencia superior, si bien se prefieren en general can-  
tidades mayores. Debe entenderse, no obstante, que en al-  
25 gunos casos el fundido de catalizador puede tener un punto  
de fusión superior a 260°C, con tal que el catalizador per-  
manezca en forma fundida a lo largo de la totalidad de las  
etapas del procedimiento. Asimismo, debe entenderse que el  
fundido puede contener una mezcla de haluros multivalentes  
30 u otros promotores de reacción tales como cloruro de pala-



dio; p. ej., de 0,5-4,0% en peso. Debe entenderse también que en ciertos casos el haluro o haluros de metal multivalente puede(n) mantenerse en forma fundida sin la adición de un haluro de metal univalente.

5 El hidrocarburo de la alimentación puede ser: un alcano, generalmente un alcano que contenga desde 1 a 18 átomos de carbono aproximadamente, tal como metano, etano, propano, los varios butanos, etcétera, para producir principalmente el aldehído correspondiente y en algunos casos  
10 pequeñas cantidades de cetona; un alqueno, en general un alqueno que contenga no más de 18 átomos de carbono aproximadamente, tal como etileno, propileno, los diversos butenos, etcétera, para producir principalmente la cetona correspondiente, excepto en el caso del etileno, en el cual  
15 el producto es principalmente acetaldehído; un hidrocarburo atomático alcohol-sustituído que puede contener más de un grupo alcoholico sustituyente, preferiblemente un benceno alcohol-sustituído en el cual el grupo alcoholico contenga desde 1 a 18 átomos de carbono aproximadamente, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, tal como tolueno,  
20 los diversos xilenos, cumeno, etcétera, para producir principalmente el aldehído correspondiente; un hidrocarburo aromático alquencil-sustituído, preferiblemente un benceno alquencil-sustituído en el que el grupo alquencil no contenga más de 18 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 4  
25 átomos de carbono aproximadamente, tal como estireno, etcétera, para producir principalmente la cetona correspondiente excepto en el caso de un grupo alquencil de dos átomos de carbono, en el cual el producto es principalmente un  
30 aldehído; o un cicloalcano, preferiblemente uno que contenga



ga desde 4 a 12 átomos de carbono aproximadamente, tal como  
ciclohexano, ciclododecano, etcétera, para producir la ce-  
tona correspondiente. Debe entenderse que la alimentación  
puede contener dos o más de tales compuestos, en cuyo caso  
5 el efluente contiene una mezcla de productos de carbonilo.

La alimentación que contiene el hidrocarburo pue  
de ponerse en contacto con el fundido arriba descrito, pre  
feriblemente un fundido que contenga cloruros de cobre, en  
presencia de un gas que contiene oxígeno, tal como aire, a  
10 temperaturas comprendidas aproximadamente entre 260°C y  
510°C, preferiblemente a temperaturas comprendidas aproxima  
damente entre 286°C y 455°C, y a presiones comprendidas  
aproximadamente entre 1 y 30 atmósferas. El contacto se  
lleva a cabo preferiblemente en un sistema de contracorrien  
15 te, con la alimentación que contiene el hidrocarburo y el  
gas que contiene oxígeno en fase de vapor continua, y con  
tiempos de residencia comprendidos aproximadamente entre 1  
y 100 segundos. La elección de las condiciones óptimas de  
reacción varía de acuerdo con los reactivos de que se tra-  
20 te en particular y, por consiguiente, las condiciones arri-  
ba descritas son ilustrativas de la invención y el alcance  
de la misma no está limitado por las mismas. Debe entender  
se, además, que se forman también productos secundarios  
durante la reacción; por ejemplo, se produce también un  
25 cierto grado de deshidrogenación de la alimentación, parti-  
cularmente a temperaturas superiores dentro del campo de  
temperaturas arriba indicado, y, por tanto, las condiciones  
de reacción se controlan generalmente para minimizar tal  
producción. La separación de los sub-productos resultantes  
30 en orden a recuperar el producto deseado puede efectuarse



por una gran diversidad de métodos bien conocidos y, por consiguiente, no se juzga necesaria una explicación detallada de los mismos.

5 El fundido, además de comportarse como reactivo y/o catalizador, es un regulador de la temperatura. Así, el fundido circulante tiene una elevada capacidad de absorción de calor, impidiendo así que la reacción se desboque durante la oxidación exotérmica. El calor de reacción absorbido puede emplearse para calentar los diversos reactivos a la temperatura de la reacción. Alternativamente, o 10 en adición a tal recurso, el fundido puede ponerse en contacto con un gas inerte refrigerante para eliminar cualquier calor de reacción adicional, enfriándose y volviéndose a emplear ulteriormente el gas inerte para eliminar el 15 calor del fundido.

Se describirá ahora con mayor detalle la invención con referencia a una realización de la misma ilustrada en el dibujo que se acompaña, en el cual dicho dibujo es un diagrama simplificado y esquemático de flujos correspondiente a una realización de la invención. 20

Haciendo ahora referencia al dibujo, un gas que contiene oxígeno, tal como aire, y una alimentación que se desea convertir en un compuesto de carbonilo, tal como etano, se introducen por la tubería 10 en un reactor 11, que 25 contiene un relleno adecuado 12 u otros dispositivos de contacto líquido-vapor. Un fundido que contiene un haluro de metal multivalente en ambos estados de valencia superior e inferior, tal como una mezcla de cloruros cúprico y cuproso, se introduce en el reactor 11 por la tubería 13 en forma de un fundido, y se pone en contacto en contracorriente 30



con la mezcla introducida por la tubería 10. El fundido puede contener además un cloruro de un metal alcalino, tal como cloruro potásico. Como resultado de tal contacto, la alimentación se convierte en el compuesto de carbonilo correspondiente.

5

Un efluente, que contiene el compuesto de carbonilo, se pone en contacto en el extremo superior del reactor 11 con un líquido de enfriamiento brusco introducido por la tubería 14, lo que da por resultado la condensación del fundido vaporizado y la vaporización del líquido de enfriamiento brusco. El líquido de enfriamiento brusco vaporizado y el efluente se retiran del reactor 11 por la tubería 15 y se introducen en un separador de ciclón 16 para efectuar la separación de los catalizadores arrastrados. El catalizador separado se retira del separador 16 por la tubería 17 y se hace volver al reactor 11. El líquido de enfriamiento brusco vaporizado y combinado con el efluente, se retira del separador 16 por la tubería 18, se hace pasar por el condensador 19 para efectuar la condensación del líquido de enfriamiento brusco, y la mezcla vapor-líquido se introduce en un separador 21. El líquido de enfriamiento brusco se retira del separador 21 por la tubería 14 y se recicla al reactor 11. El efluente se retira del separador 21 por la tubería 22 y se envía a la separación y recuperación. El fundido, que se encuentra aparte ahora a una temperatura elevada, debido a la absorción del calor de reacción, se retira del reactor 11 por la tubería 31 y se introduce en el extremo superior de un recipiente 32, que contiene un relleno adecuado 33 u otros dispositivos de contacto gas-líquido. Un gas refrigerante inerte se

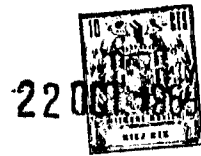
10

15

20

25

30



introduce por el fondo del recipiente 32 por la tubería 34,  
y se pone en contacto en contracorriente con el fundido que  
desciende para efectuar el enfriamiento del mismo. El fun-  
dido retirado por el fondo del recipiente 32 por la tubería  
5 13, que se ha enfriado como resultado del contacto con el  
gas inerte, se recicla ahora al reactor 11.

El gas inerte caliente se pone en contacto en la  
parte superior del recipiente 32 con un líquido de enfria-  
miento brusco introducido por la tubería 35, lo cual da por  
10 resultado la condensación de fundido de catalizador vapori-  
zado y la vaporización del líquido de enfriamiento brusco.  
El líquido de enfriamiento brusco vaporizado y el gas iner-  
te se retiran del recipiente 32 por la tubería 36 y se in-  
troducen en un separador de ciclón 37 para efectuar la se-  
15 paración del catalizador arrastrado. El catalizador separa-  
do se retira del separador 37 por la tubería 38 y se recir-  
cula al recipiente 32. El líquido de enfriamiento brusco va-  
porizado y el gas inerte se retiran del separador 37 por la  
tubería 39, se hacen pasar por el condensador 41 para efec-  
20 tuar la condensación y el enfriamiento del líquido de en-  
friamiento brusco, y la mezcla gas-líquido se introduce en  
un separador 42. El líquido de enfriamiento brusco, ahora  
enfriado, se retira del separador 42 por la tubería 35 y se  
recircula al recipiente 32. El gas inerte enfriado se reti-  
25 ra del separador 42 por la tubería 43 y se recircula al re-  
cipiente 32.

Debe entenderse que son posibles numerosas modi-  
ficaciones de la secuencia de tratamientos arriba descritos,  
dentro del espíritu y alcance de la invención. Así, por  
30 ejemplo, el gas que contiene oxígeno y la alimentación se



pueden introducir por separado en el reactor 11. Además, el fundido se puede enfriar de una manera diferente a como se ha descrito en particular. Estas y otras modificaciones resultarán evidentes para los expertos en la técnica a partir de las enseñanzas que aquí se contienen.

La invención se ilustra ulteriormente por medio del Ejemplo siguiente, si bien el alcance de la invención no ha de verse limitado por el mismo:

EJEMPLO I

10 Este ejemplo ilustra la oxidación de propano.

Temperatura de reacción 496°C

Presión de reacción 1 atm.

Sal fundida:

KCl 30% en peso

15 CuCl 53% en peso

CuCl<sub>2</sub> 17% en peso

Tiempo de permanencia 4,9 segundos

Duración del ensayo 1,75 horas

Velocidad espacial horaria del gas, VEHG 140

20 Caudal de alimentación:

Vapor de propano 0,52 mol-g/hr.

Aire 0,30 mol-g/hr.

Conversión del propano 18,1%

Productos:

25 Componente Moles % del propano convertido

CH<sub>4</sub> 2,2

CO<sub>2</sub> 2,1

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 9,5

C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 62,6

30 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O (Oxido de propileno) 1,0

22



Cetonas y aldehidos (calculados como aldehido propiónico)	22,6
Cloruros orgánicos	<u>Trazas</u>
	100,0
Cloro como HCl en el producto	0,008 mol-g/hr.

5

EJEMPLO II

Se oxida heptano en las siguientes condiciones:

Temperatura de reacción	427°C
Presión de reacción	1 atm.

Sal fundida:

10	KCl	30% en peso
	CuCl	40% en peso
	CuCl <sub>2</sub>	30% en peso
	Tiempo de permanencia	10,7 segundos
	Duración del ensayo	3 horas
15	Velocidad espacial horaria del gas, VEHG	71
	Caudal de alimentación, mol-g./hr.:	
	n-Heptano	0,196
	Oxígeno	0,161
	Conversión del n-heptano	77%

20

El producto de la reacción contiene heptanal y algo de cetona.

EJEMPLO III

Este Ejemplo ilustra la producción de benzaldehido a partir de tolueno:

25	Temperatura de reacción	371°C
	Presión de reacción	1 atm.
	Sal fundida:	
	KCl	30% en peso
	CuCl	40% en peso
30	CuCl <sub>2</sub>	30% en peso



	Tiempo de permanencia	7 segundos
	Duración del ensayo	3 horas
	Velocidad espacial horaria del gas, VEHG	118
5	Caudal de alimentación, mol-g./hr.:	
	Tolueno	0,30
	Oxígeno	0,30
	Conversión del tolueno	45%

10 El producto de la reacción está constituido por belzaldehido.

EJEMPLO IV

Se repite el procedimiento del Ejemplo II, excepto que la alimentación es propileno.

15 El producto de la reacción está constituido por acetona.

EJEMPLO V

Se repite el procedimiento del Ejemplo III, excepto que la alimentación es estireno.

20 El producto de la reacción está constituido por 2-fenil etanal.

EJEMPLO VI

Se repite el procedimiento del Ejemplo III, excepto que la alimentación es ciclohexano.

25 El producto de la reacción está constituido por ciclohexanona.

EJEMPLO VII

Se repite el procedimiento del Ejemplo II, excepto que la alimentación es etano y el fundido tiene la siguiente composición:

30  $\text{FeCl}_2$  58% en peso



$\text{FeCl}_3$	8% en peso
KCl	34% en peso

El producto de la reacción contiene acetaldehído.

EJEMPLO VIII

5 Se repite el procedimiento del Ejemplo I, excepto que la alimentación es p-xileno y el fundido tiene la siguiente composición:

$\text{MnCl}_2$	3% en peso
$\text{MnCl}_4$	80% en peso
10 KCl	17% en peso

El producto de la reacción está constituido por p-metil benzaldehído.

EJEMPLO IX

15 Se repite el procedimiento del Ejemplo III, excepto que la alimentación es ciclododecano y el fundido tiene la siguiente composición:

$\text{CoCl}_2$	14% en peso
$\text{CoCl}_3$	49% en peso
KCl	37% en peso

20 El producto de la reacción es ciclododecanona.

EJEMPLO X

Se repite el procedimiento del Ejemplo I, excepto que la alimentación es buteno y el fundido tiene la siguiente composición:

25 $\text{CrCl}_2$	5% en peso
$\text{CrCl}_3$	74% en peso
KCl	21% en peso

El producto de la reacción es metil-etil-cetona.

EJEMPLO XI

30 Se repite el procedimiento del Ejemplo I, excepto



que la alimentación es etano y el fundido, que incluye cloruro de paladio, tiene la siguiente composición:

	KCl	27% en peso
	CuCl	53% en peso
5	CuCl <sub>2</sub>	17% en peso
	PdCl <sub>2</sub>	3% en peso

El producto de la reacción es acetaldehído.

Los ejemplos anteriormente descritos se repiten también con bromuros y yoduros de los metales multivalentes, con resultados similares.

El procedimiento de la invención es ventajoso por el hecho de que se pueden producir compuestos de carbonilo a partir de una gran variedad de alimentaciones en un solo reactor. En algunos casos, el compuesto de carbonilo se oxida ulteriormente al ácido correspondiente y, por tanto, el efluente del reactor puede contener una mezcla de productos de oxidación. Como otra ventaja, pueden producirse aldehídos alifáticos por la oxidación de hidrocarburos alifáticos saturados. Estas y otras ventajas resultarán fácilmente evidentes para los expertos en la técnica.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 23 de Octubre de 1.968, bajo el N<sup>o</sup> 769.792, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

372774

22 OCT 1969



REIVINDICACIONES

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:

5

10

15

20

25

30

1. Un procedimiento para producir un compuesto de carbonilo a partir de una alimentación que contiene como mínimo uno de los siguientes compuestos: un alcano, un alqueno, un cicloalcano, un hidrocarburo aromático alcohol-sustituído o un hidrocarburo aromático alquenil-sustituído, caracterizado por poner en contacto la alimentación con un gas que contiene oxígeno y un fundido que contiene un haluro de metal multivalente en sus estados de valencia superior e inferior para producir un efluente que contiene el compuesto de carbonilo correspondiente.

2. El procedimiento que se ha definido en la reivindicación 1 y que se caracteriza además por el hecho de que el haluro de metal multivalente es un cloruro de manganeso, cobalto, hierro, cromo o cobre.

3. El procedimiento que se ha definido en la reivindicación 1 y que se caracteriza además por el hecho de que el fundido contiene una mezcla de cloruro cuproso y cloruro cúprico.

4. El procedimiento que se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, y que se caracteriza además por el hecho de que el contacto se efectúa a una temperatura comprendida aproximadamente entre 260°C y 510°C.

5. El procedimiento que se ha definido en cual-

372774



quiera de las reivindicaciones anteriores y que se caracteriza además por el hecho de que el fundido incluye además un haluro de un metal univalente.

5 6. El procedimiento que se ha definido en la reivindicación 5 y que se caracteriza además por el hecho de que el haluro de metal univalente es un cloruro de un metal alcalino.

10 7. El procedimiento que se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1-6 y que se caracteriza además por el hecho de que la alimentación contiene un alcanano.

15 8. El procedimiento que se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1-6 y que se caracteriza además por el hecho de que la alimentación contiene un cicloalcano.

9. El procedimiento que se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1-6 y que se caracteriza además por el hecho de que la alimentación contiene un alqueno.

20 10. El procedimiento que se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1-6 y que se caracteriza además por el hecho de que la alimentación contiene un hidrocarburo aromático alcohol-sustituído.

25 11. El procedimiento que se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1-6 y que se caracteriza además por el hecho de que la alimentación contiene un hidrocarburo aromático alquencil-sustituído.

30 12. El procedimiento que se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1-6 y que se caracteriza además por el hecho de que la alimentación contiene etano

22 OCT



y el efluente contiene acetaldehído.

5 13. El procedimiento que se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1-6 y que se caracteriza además por el hecho de que la alimentación contiene propano y el efluente contiene aldehído propiónico.

14. El procedimiento que se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1-6 y que se caracteriza además por el hecho de que la alimentación contiene tolueno y el efluente contiene belzaldehído.

10 15. El procedimiento que se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores y que se caracteriza además por el hecho de que el fundido contiene también cloruro de paladio.

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

Esta Memoria consta de 16 horas escritas a máquina por una sola cara.

22 OCT. 1969

Madrid,

20

P.A.

Alberto de Elizaburu  
Por Poderes

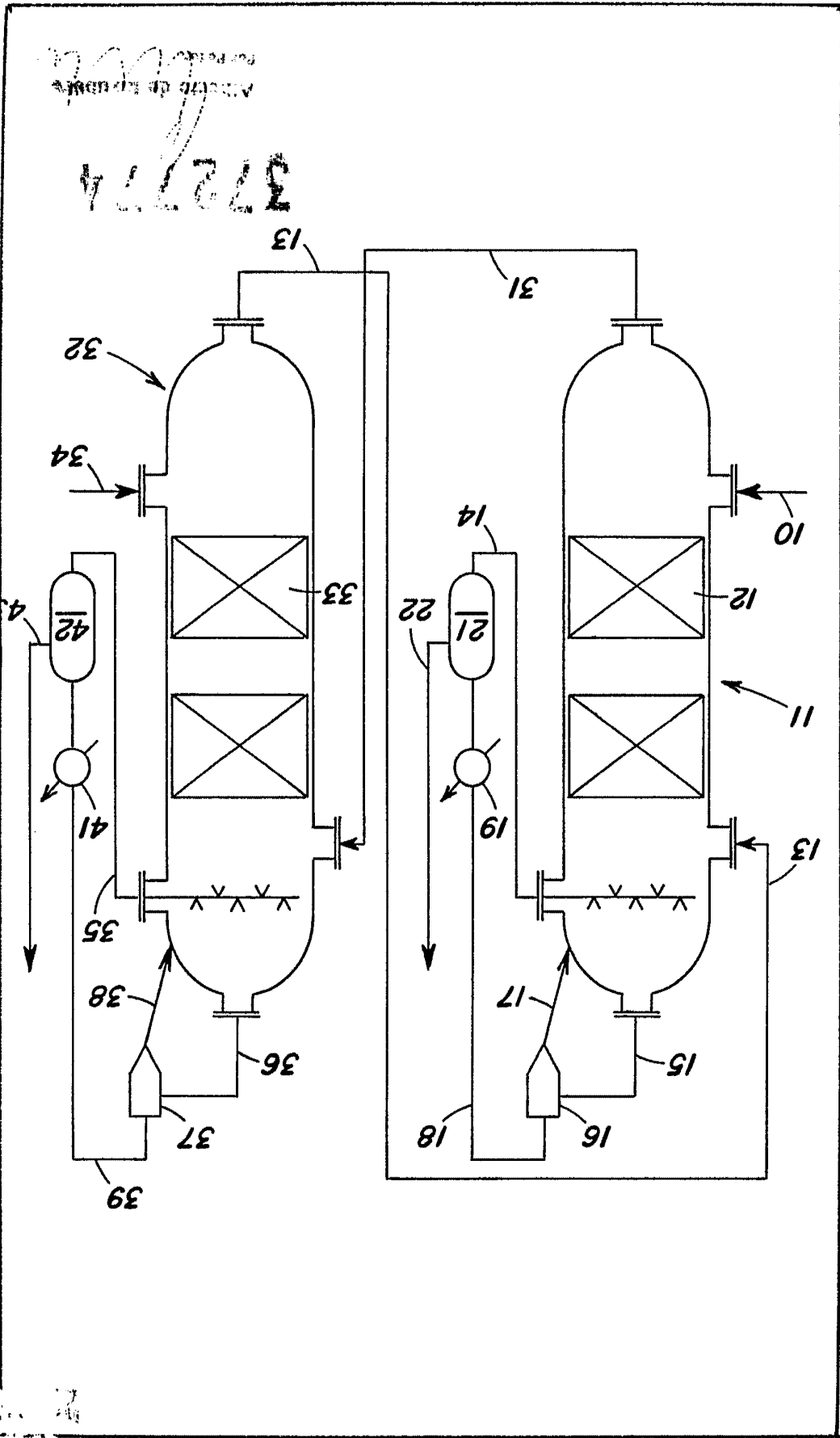
25

30

JQ.

16-10-69

372774



372774  
 ALBERTO DE LAMARCA  
 FOR PATENT

P-42969

1/1

THE LUMBER COMPANY