

3  
1821

15

DR. ING. JULIO NATTA  
PROFESOR DEL POLITECNICO DE MILAN, ITALIA

# LAS SINTESIS

## A PARTIR DEL

# OXIDO DE CARBONO

I

ANTECEDENTES HISTORICOS  
Y PRODUCCION DEL OXIDO DE CARBONO

II

LA SINTESIS DEL METANOL, DE LOS ALCOHOLES SUPERIORES,  
DE CARBURANTES Y LA OXOSINTESIS

SEPARATA DE LA REVISTA

**INDUSTRIA Y QUIMICA**

VOLUMEN XI Nº 3 Y VOL. XII Nº 1 - MARZO, AÑO DEL LIBERTADOR GRAL. SAN MARTIN, 1950

BUENOS AIRES

## Antecedentes históricos y producción del óxido de carbono

La producción completamente sintética de compuestos orgánicos a partir de compuestos inorgánicos (óxido de carbono e hidrógeno), resulta ahora de actualidad, aún para la Argentina. Una importante planta capaz de producir 10 toneladas diarias de metanol ha sido puesta en marcha en el transcurso del mes de septiembre en Río Tercero. Este establecimiento argentino, el primero de Sud América, produce metanol de elevadísima pureza con rendimiento prácticamente cuantitativo.

Antes de describir esta importante realización argentina, desearía hacer una breve reseña histórica de las síntesis orgánicas a partir del óxido de carbono.

### a) Las síntesis a partir del óxido de carbono

Las síntesis de los compuestos orgánicos a partir de compuestos inorgánicos, que en la naturaleza se cumple de un modo admirable gracias a la síntesis clorofiliana, ha sido por mucho tiempo una de las mayores aspiraciones de los químicos, desde que Wohler en 1828 realizó la primera síntesis, la de la úrea, partiendo del amoníaco y el anhídrido carbónico.

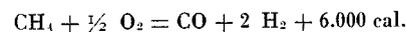
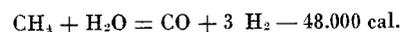
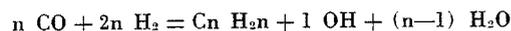
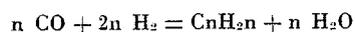
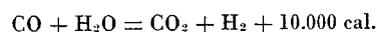
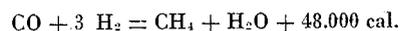
Ya a fines del siglo pasado, con las síntesis de los formiatos y de los oxalatos, se comenzó a utilizar industrialmente el óxido de carbono en la preparación de compuestos orgánicos, pero sólo mucho más tarde se ha entrevisto la posibilidad de otras síntesis más importantes.

La primera tentativa para producir hidrocarburos líquidos y compuestos oxigenados por hidrogenación del óxido de carbono, se debe a las investigaciones realizadas hace más de treinta años por La Badische Soda Und Anilin Fabrik y por Fischer mediante el empleo de altas presiones.

Pero se necesitaron muchos años de investigaciones hasta que los primeros procedimientos que daban por síntesis mezclas muy complejas, conteniendo metano y otros hidrocarburos, alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres, etc., pudieron ser perfeccionados en el sentido de dirigir la síntesis hacia una reacción deseada, que frecuentemente no era la termodinámicamente más fácil. Fué necesario resolver graves problemas tecnológicos y químicos, por ejemplo, producir gas exento de inertes, eliminar el azufre hasta límites inferiores a un millonésimo, realizar, con grandes masas de reactivos a temperaturas constantes, reacciones que se cumplan con fuerte desarrollo de calor, evitar las

corrosiones debidas al óxido de carbono sobre el acero cuando se opera a centenares de atmósferas de presión. Pero se debe sobre todo al haber encontrado catalizadores rigurosamente selectivos y al haber individualizado y eliminado los venenos, la posibilidad de aplicar industrialmente los nuevos procesos de síntesis.

Las reacciones entre el óxido de carbono e hidrógeno constituyen uno de los ejemplos más evidentes de la importancia que tienen los catalizadores selectivos y de los milagros que puede producir la catálisis. En condiciones poco diferentes de temperatura y presión, es posible hacer reaccionar, según el catalizador,  $H_2 + CO$  de maneras completamente distintas, y producir casi exclusivamente metano o más bien alcohol metílico con rendimientos casi cuantitativos o también hidrocarburos más elevados, lineales y ramificados, o mezclas complejas de alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres, etcétera.

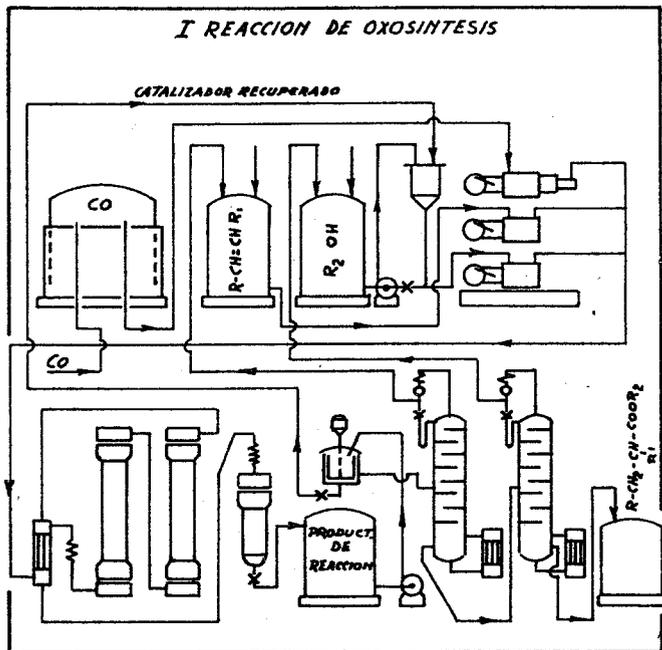
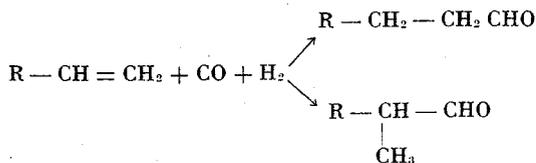
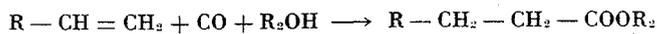


Sólo después de largas investigaciones se ha llegado a los catalizadores que tienen una segura selectividad y una resistencia y duración suficientes.

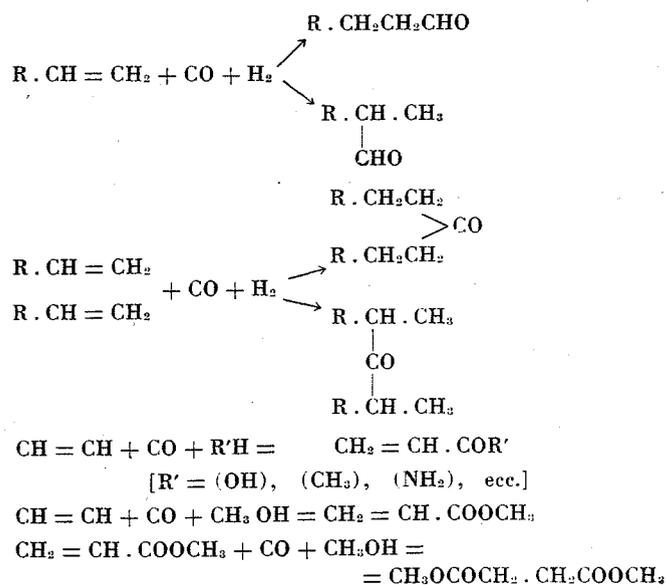
En el período comprendido entre las dos guerras mundiales, dos procedimientos se han impuesto: el de la síntesis del metanol y el de la síntesis de hidrocarburos, por el proceso Fischer-Tropsch. Sólo en Alemania se ha llegado a consumir cerca de 6 billones de  $m^3$ . de mezcla de  $CO$  e  $H_2$  o sea cerca de 2.500.000.000 de  $m^3$  de  $CO$  para la producción de casi 1.000.000 de toneladas al año de hidrocarburos y de alcohol por síntesis del óxido de carbono. En el último decenio, nuevas e interesantes síntesis orgánicas a partir del  $CO$ , han sido halladas y en parte ya aplicadas industrialmente. En los Estados Unidos de Norte América, ha sido largamente estudiada a presiones altísimas de hasta 800 atmósferas, la síntesis del ácido acético por adición de una molécula de óxido de carbono a una de alcohol metílico.

En Europa, la síntesis de Reppe (usando níquel carbonilo y otros compuestos carbonílicos de níquel como reactivo o catalizador) y la oxo-síntesis de Roelen (usando como catalizadores el cobalto) ofre-

REACCIONES DE OXOSÍNTESIS



cieron nuevos caminos para la producción con alto rendimiento, de ácidos, aldehídos, diácidos, alcoholes superiores, ésteres, aminas orgánicas, etc. Estas últimas síntesis a altas presiones han sido igualmente estudiadas en Italia, con resultados nuevos e interesantes.



b) Métodos para la producción de óxido de carbono

Antes de ilustrar los recientes progresos habidos en las reacciones del óxido de carbono, deseo señalar los métodos para la producción del óxido de carbono y de la mezcla de CO e H<sub>2</sub> usada en la síntesis química.

Es interesante destacar que el problema para la Argentina se ha presentado bajo muchos aspectos idénticos a aquel que existía en Italia y Suiza, porque también estos países carecen de carbones fósiles. Para la Argentina, entonces, como para Italia, presentan mayor interés los procedimientos que consisten en reducir el consumo de carbón. En Italia el problema había sido resuelto por mí ya en el año 1928 con la gasificación continua del carbón con oxígeno puro y vapor, en lugar de hacerla con aire y vapor en fases alternadas. Este procedimiento de gasificación, entonces nuevo, permitió obtener cerca de 2,6 m<sup>3</sup>. de CO e H<sub>2</sub> por kilogramo de carbón gasificado, mientras el consumo de carbón con los procedimientos a fase distinta resultaba cerca del 50 % superior.

En lo sucesivo, sólo los procesos de gasificación con oxígeno para producir gases por síntesis química, han sido aplicados industrialmente por la I. G. Farben-Industrie en Alemania en plantas de mayor potencialidad. Otra ventaja de la gasificación con oxígeno es debida al menor tenor de inerte, en particular de nitrógeno en el gas de síntesis. Esto es de mucha importancia para algunas reacciones (tal como la síntesis del metanol) para hacer ventajosa la gasificación con oxígeno aún en los países en que abunde el carbón. En efecto, en las reacciones que obedecen a equilibrios químicos por los cuales se llega a una transformación parcial de los gases reaccionantes en cada pasaje sobre el catalizador, resulta necesario, para obtener altos rendimientos, hacer recircular los gases reaccionantes después de separados los productos de la reacción. Si están presentes compuestos gaseosos, químicamente inertes, ellos se acumulan en el ciclo. Reducen la presión parcial de los componentes reactivos, disminuyen la velocidad de reacción y bajan las proporciones de equilibrio. Se hace por lo tanto necesario su eliminación, o se debe por lo menos impedir su acumulación descargando una parte del gas de circulación, o impidiendo la completa utilización de los gases reaccionantes. La gasificación con oxígeno de elevada concentración elimina tales inconvenientes, porque permite obtener gas de síntesis prácticamente exento de inertes. El costo del oxígeno que para grandes plantas no supera el centésimo de dólar por m<sup>3</sup>., incide en modo despreciable sobre el costo de gas de síntesis. En el caso de la síntesis del metanol, aún en la Argentina, como en la primera planta de la Sociedad Montecatini en Italia, que ha colaborado eficazmente para la realización de Río Tercero, se ha usado como materia prima el carbón de leña. Su reemplazo por coque o por otros combustibles como ha sido sucesivamente efectuado en Italia, es posi-

ble y depende sólo del factor costo local del combustible. Es también posible gasificar la leña como se ha hecho recientemente en Francia, pero no conviene en general, por el mayor costo de los gasógenos, por el mayor consumo unitario, y por la mayor incidencia en el costo del transporte. En dos plantas italianas se han gasificado también lignitos usando procesos de gasificación más simples y menos costosos que los procesos utilizados en Alemania. Los procesos alemanes, en particular el de Winkler, son muy interesantes porque requieren carbón menudo, pero exigen elevados costos de instalación y no pueden ser tomados en consideración más que para producciones elevadísimas.

Debe destacarse, como muchos problemas de la industria química argentina presentan analogía con los problemas italianos. El mercado interno argentino, que es limitado a causa de la relativa escasez de población, no permite en muchos casos aplicar los procedimientos y los dispositivos norteamericanos que son diseñados para producciones elevadísimas.

Me referiré ahora brevemente a la producción de óxido de carbono de alto título, el cual es necesario para ciertas nuevas síntesis químicas, tales como la producción de ácido y de ésteres a partir de alcoholes. También ella requiere una gasificación con oxígeno.

La gasificación con oxígeno puro en gasógeno a escoria fundida, ha encontrado grandes dificultades por el costo del mantenimiento de los gasógenos dadas las temperaturas altísimas alcanzadas, superiores a los 2.000 grados. Necesita un alto consumo de oxígeno y da un bajo rendimiento térmico.

El proceso más simple y seguro es aquel de la gasificación con oxígeno y anhídrido carbónico, de carbones pobres en materias volátiles. El CO es así

producido en parte por combustión del carbón, y en parte por reducción del  $\text{CO}_2$ . El rendimiento térmico del gasógeno resulta altísimo (cerca del 90 % respecto al carbón gasificado) y superior a aquel de los gasógenos a vapor y oxígeno.

El primer gasógeno a escoria no fundida, alimentado a  $\text{O}_2$  y  $\text{CO}_2$ , ha sido puesto en marcha por mí en Suiza en Visp a principio de septiembre de 1940, y funciona hace años sin inconvenientes. La I. G. ha realizado ensayos en el mismo sentido en enero de 1942, pero ya en noviembre de 1939 había efectuado ensayos en un gasógeno a escoria fundida. En los ensayos de Visp he observado una reactividad del anhídrido carbónico, mucho mayor que aquella del vapor de agua.

El tenor de hidrógeno y metano es debido a las materias volátiles del combustible, pero operando con coque o con gas seco, se debería obtener gas prácticamente exento de  $\text{H}_2$  y de  $\text{CH}_4$ . Por lavaje con agua es así posible obtener óxido de carbono a alta concentración (96 %).

### c) Métodos para la producción de mezclas $\text{CO} + \text{H}_2$

Un procedimiento interesante para la producción de  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$  es aquel por conversión del metano y de gases naturales.

El primer proceso utilizado en América y aplicado más tarde en Italia en Bari y Livorno, consiste en la conversión catalítica del metano con vapor de agua a temperatura de cerca de  $700^\circ$ .

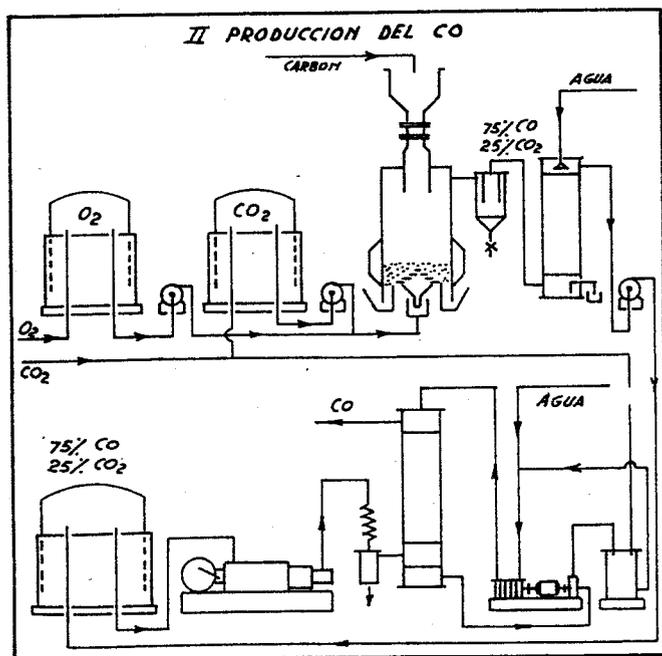


Usa el metano obtenido como subproducto en las refinerías e hidrogenación del petróleo. Tal procedimiento requiere un elevado costo de instalación porque utiliza aceros especiales. El rendimiento térmico total resulta bajo porque es necesario calentar un fuerte exceso de vapor de agua hasta la temperatura de reacción y transmitir el calor de los humos de la combustión a los gases reaccionantes a temperatura alta. Se mejora recuperando el calor sensible de los humos para la producción de vapor.

Mucho más interesante resulta el proceso estudiado por mí teóricamente en 1936 y aplicado recientemente en los Estados Unidos, de combustión parcial, no catalítica, del metano con  $\text{O}_2$  en presencia de vapor y de  $\text{CO}_2$ . La reacción



no resulta suficientemente exotérmica para llevar la mezcla reaccionante a la temperatura de  $1.200$  a  $1.300^\circ$  necesaria para alcanzar en brevísimo tiempo el equilibrio sin empleo de catalizadores. En la práctica es necesario un consumo de cerca de  $0,65 \text{ m}^3$ , mientras que en la teoría es de  $0,5 \text{ m}^3$  de oxígeno por  $\text{m}^3$  de metano, obteniéndose una producción de cerca



de 2,8 m<sup>3</sup>. de CO e H<sub>2</sub> por cada m<sup>3</sup>. de metano empleado.

El proceso de combustión incompleta con oxígeno, resulta económicamente más ventajoso que aquel de conversión catalítica, sobre todo para grandes producciones y cuando sea necesario producir mezcla de CO e H<sub>2</sub> para síntesis química.

El proceso resulta extremadamente simple, y requiere solamente aparatos muy perfectos de medidas y de control, para mantener constante la relación O<sub>2</sub> : CH<sub>4</sub>, porque bastan pequeñas variaciones en tales relaciones para causar fuertes variaciones de temperatura.

En el caso que se apliquen tales procesos a los

gases ricos de metano provenientes del fraccionamiento del gas de cracking, es necesario garantizar la constancia de composición del gas usado. En los Estados Unidos, se tiene la intención de efectuar tal reacción con gases pre-calentados y a presión de 20 - 30 atmósferas, para reducir el costo de compresión de los gases para la síntesis Fischer de bencina bajo presión. El consumo de oxígeno se reduce a 0,61 m<sup>3</sup>. por m<sup>3</sup>. de metanol. Una planta en construcción en Texas proveerá por sí sola una producción de cerca de 8.000.000 de m<sup>3</sup>. por día de gas de síntesis, consumiendo 2.800.000 m<sup>3</sup>. de O<sub>2</sub> para una producción de cerca de 1.000.000 de toneladas diarias de productos de síntesis Fischer.

## II

### *La síntesis del metanol, de los alcoholes superiores, de carburantes y la oxosíntesis*

#### d) La síntesis del metanol.

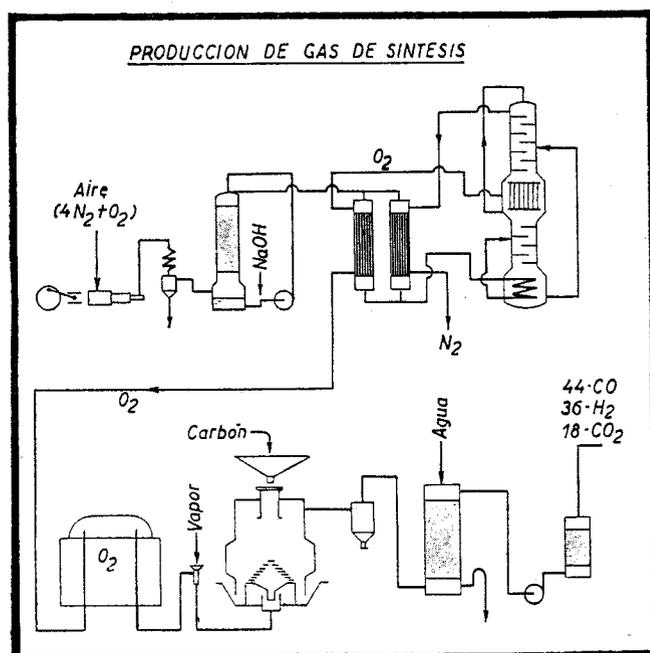
Hemos descripto los métodos para la producción de óxido de carbono y de sus mezclas con hidrógeno, llamada gas de síntesis. Examinaremos ahora los principales procedimientos de síntesis orgánica a partir del óxido de carbono. Empezaremos con la síntesis del metanol.

La producción de metanol sintético ha sido iniciada ya en 1922 en Alemania, casi contemporáneamente en Francia, pocos años después en los Estados Unidos, Italia e Inglaterra. En Alemania, donde existe un serio examen previo de las patentes, las únicas concedidas en el campo de la síntesis del metanol, además de las de la I. G. Farbenindustrie, son las más con prioridad a 1928/1929.

Muchas veces ha sido destacada la analogía que existe entre la síntesis del metanol y la del amoníaco. En ambos casos se trata de equilibrios químicos, se requieren presiones de centenares de atmósferas y altas temperaturas y se emplean gases ricos de hidrógeno. Sin embargo, hay una diferencia substancial de carácter químico entre la síntesis del metanol y del amoníaco. El nitrógeno y el hidrógeno no pueden reaccionar entre sí más que para producir amoníaco, mientras que el CO y H<sub>2</sub>, de acuerdo con las condiciones, pueden dar lugar a la formación de centenares de productos diferentes.

Desde las primeras patentes de la Badische de 1913 para la síntesis de compuestos orgánicos oxigenados por reacción entre CO y H<sub>2</sub> bajo presión, se han

necesitado 10 años antes de encontrar las condiciones y los catalizadores que permiten obtener industrialmente metanol sintético. Notables dificultades han debido ser superadas para eliminar las reacciones secundarias. La síntesis del metanol se efectúa hoy con rendimientos prácticamente cuantitativos. En la planta de Río Tercero el producto bruto de síntesis tiene un título de 98-99 % y mediante una



LAMINA III

simple rectificación se obtiene un producto de título prácticamente del 100 %.

Lo que hay de milagroso en la síntesis del metanol es que se haya podido eliminar completamente ciertas reacciones secundarias, como por ejemplo la síntesis del metano, que termodinámicamente resulta mucho más favorecida.

Un esquema simplificado de la planta de Río Tercero queda reflejado en los diagramas III, IV y V.

Como puede haberse observado, la planta presenta desde el punto de vista tecnológico, muchas analogías con las plantas de amoníaco sintético: comprende las mismas secciones de gasificación, conversión y síntesis a alta presión.

Las primeras fábricas de metanol surgieron en Italia al lado de las fábricas de amoníaco sintético. En una planta construida en 1940 se previó la posibilidad de trabajar a campañas con las mismas maquinarias, variando solamente el catalizador para producir metanol o más bien amoníaco.

Durante la guerra, dada la insuficiencia de carbón en Suiza he proyectado una planta en la que el metanol era producido por el  $\text{CO}_2$  obtenido como subproducto de la fabricación del nitrato de calcio e hidrógeno electrolítico. El  $\text{CO}_2$  era depurado de los vapores nitrosos enviándolo juntamente con oxígeno sobre carbón de leña a un gasógeno donde una parte del  $\text{CO}_2$  era reducida a  $\text{CO}$ . El consumo de carbón resultaba cerca de 0,3 kg. por kilogramo de metanol producido.

En Italia, la potencialidad conjunta de las fábricas existentes había sobrepasado durante la guerra, las 120 ton. por día. Los gases de síntesis eran obtenidos ya sea de coque o de lignito en gasógenos a oxí-

geno y vapor. Usando coque el consumo de gas de síntesis no alcanza los  $2,5 \text{ m}^3$  por kg. de metanol producido.

La producción americana en 1948 ha sobrepasado las 400.000 ton. con una potencialidad conjunta de más de 600.000 ton. (comprendiendo las nuevas plantas construidas en 1948), de las que cerca del 60 % emplean como materia prima el coque y el 40 % el metano.

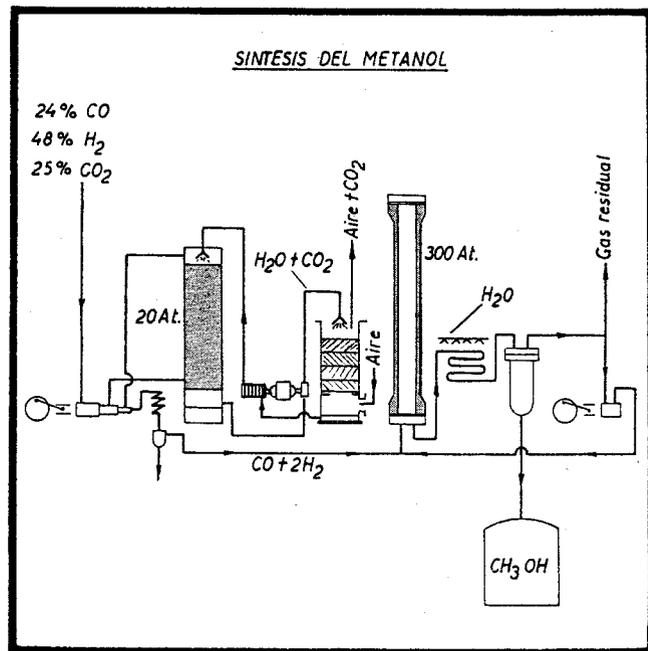
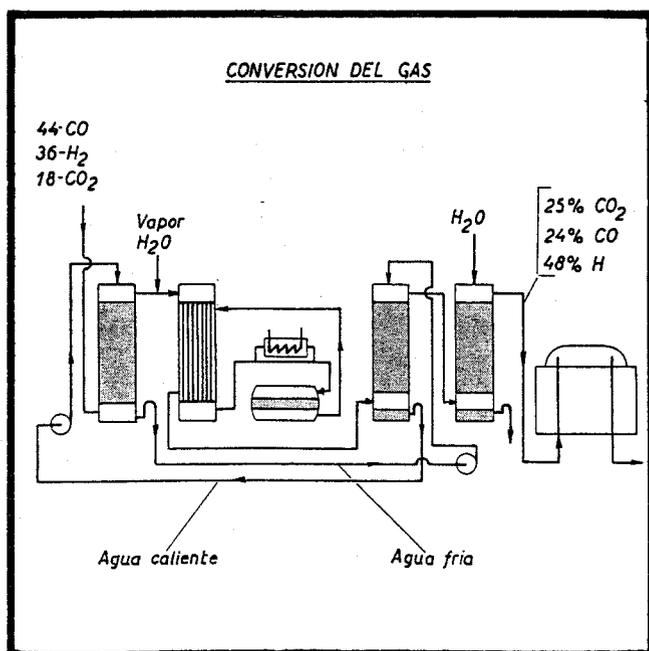
#### e) Síntesis de los alcoholes superiores.

En la síntesis normal del metanol se tiene como subproducto pequeñas cantidades (del orden de menos del 1 %) de alcoholes superiores, preferentemente alcohol isobutílico. Es posible aumentar tal producción de alcoholes superiores utilizando catalizadores que contengan álcalis.

Los rendimientos disminuyen con respecto a la síntesis del metanol y se obtienen productos impurificados por aldehidos, cetonas, hidrocarburos líquidos, ésteres, etc., de modo que resulta útil una hidrogenación ulterior del producto de síntesis, para facilitar la separación de los alcoholes obtenidos. Muchos se encuentran en la purificación del metanol simultáneamente producido.

Mientras en Italia la síntesis de los alcoholes superiores no ha sido efectuada más que temporariamente y en pequeña escala, en Alemania durante la guerra se han producido notables cantidades de alcohol isobutílico por esta vía.

En las condiciones económicas actuales, sostengo que la producción de alcohol isobutílico, puede ser más ventajosamente por oxosíntesis del propileno con  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ .



#### f) Síntesis Fischer-Tropsch

No he de referirme a los grandes progresos que se han efectuado en Alemania en el campo de las naftas sintéticas por el proceso Fischer ni las estimables investigaciones realizadas sea en el Kohlenforschungs Institut de Mulheim o en los laboratorios de la Ruhdchemie. Numerosas publicaciones se han hecho sobre el tema.

La sustitución de los primitivos catalizadores al cobalto son los al hierro y además la así llamada "isosíntesis" con catalizadores al torio, han demostrado que la originaria síntesis de Fischer-Tropsch es susceptible de notables modificaciones y puede ser superado el inconveniente que presentaba al principio de producir naftas de bajo número de octano.

Hasta hace pocos años existía la convicción de que la síntesis de Fischer-Tropsch, resultaría excesivamente costosa como planta y como explotación que no fuese justificada por razones de autarquía y que no podría regirse económicamente en condiciones de economía libre, salvo que estuviera limitada a la producción de productos especiales, como parafinas de alto punto de fusión, que no existen en la naturaleza y que no pueden ser obtenidas por otro método, o a la producción de otros hidrocarburos líquidos como intermediarios en la fabricación de detergentes sintéticos.

La incidencia del costo del gas depurado, del que se necesitaban cerca de 7 m<sup>2</sup> por kg. de hidrocarburos líquidos producidos y la del costo de instalación, llevaban el costo de producción de la nafta cercano al doble de la proveniente del petróleo natural.

Las recientes investigaciones de los EE. UU. y en particular las efectuadas por la Standard Oil en

los laboratorios de Bay Way mediante el empleo de catalizadores flúidos, han permitido reducir económicamente el costo de instalación del proceso sintético de Fischer.

El antiguo sistema con catalizador fijo, exigía una marcha intermitente para la regeneración del catalizador que estaba contenido en un número notable de reactores de 2,7 m. de diámetro con una capacidad aproximada de 2 ton./día, conteniendo algunos de ellos más de 2.000 tubos de doble pared para disipar el elevado calor de reacción.

Una planta para una producción de 150 ton. por día necesitaba la instalación de un centenar de aparatos de catálisis. En cambio, en los EE. UU., se está por realizar la síntesis Fischer-Tropsch de manera continua, con regeneración continua del catalizador, usando aparatos de reacción, de construcción muy simple con catalizador a "lecho hirviendo" (fluid catalyst), en los cuales el calor transmitido resulta a igualdad de superficie 200 veces mayor que el de las anteriores instalaciones. La capacidad de las plantas americanas está prevista para más de 1000 ton./día, mientras que en general cada una de las fábricas alemanas tenía una capacidad de no más de 150 ton. por día.

El gas de síntesis será elaborado en los EE. UU. en una sola operación, por conversión del metano con oxígeno. Dado el bajo precio de los gases naturales en Texas se prevee un costo de la nafta no superior a aquel de refinería (9 centésimos el galón). Se obtiene además, operando a presiones de 20-30 Atm. y a temperaturas ligeramente más altas y con catalizadores conteniendo hierro, una producción de cerca de 10 % de productos oxigenados (alcoholes, cetonas, ácidos, etc.), que se prevee podrán influir en el mercado de tales productos siempre que la síntesis de Fischer fuese aplicada en gran escala.