

Class 40

15874

MEMORIA DESCRIPTIVA

D. Georges BATAIL.- Paris.

Oficina Técnica de Propiedad Industrial

C. Bonet Durán Ingeniero Industrial

Plaza de la Constitución, 5. — Barcelona



PATENTE DE INTRODUCCION

por 5 años

para "Un procedimiento para la reproducción de alcoholes, de aldehidos y de ácidos a partir de mezclas gaseosas mantenidas a presión y sometidas a la acción de agentes catalíticos o de la electricidad"-----

a favor de D. Georges PATART, domiciliado en PARIS.

MEMORIA DESCRIPTIVA

La transformación del metano en alcohol metílico y en aldehído fórmico por oxidación catalítica del metano mediante aire u oxígeno, ofrece una gran importancia industrial (véase Uhlmann, Enzyklopadie der technischen Chemie, edición de 1917, tomo V, página 532); pero las tentativas hechas en este sentido no han dado hasta hoy resultados industriales satisfactorios. Esto obedece, en primer lugar, a que estas tentativas se han dirigido principalmente hacia la producción de aldehído fórmico en una sola operación, y no se ha estudiado la formación del



- 2 -

alcohol metílico que es el primer estado obligado del proceso de la transformación del metano en aldehído fórmico; en segundo lugar, la reacción que da origen al alcohol metílico por combinación del metano y del oxígeno, no ha sido suficientemente estudiada bajo el punto de vista del equilibrio que se establece entre los diversos elementos gaseosos, según las condiciones en las cuales están colocados, y no se ha reconocido ni utilizado la influencia que ejerce bajo este punto de vista la presión bajo la cual se efectúa la transformación.

Hace ya largo tiempo que se comprobó la formación de alcohol metílico sometiendo una mezcla de un volumen de óxido de carbono y dos volúmenes de hidrógeno a la acción de la electricidad en un ozonizador, pero tampoco en este punto se tuvo en cuenta la influencia de la presión.

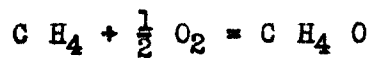
Según el presente invento se ha podido comprobar que mientras a la presión atmosférica (única presión a que se han intentado hasta ahora transformaciones de esta clase) es muy pequeña la proporción de la masa gaseosa que se combina, operando a fuerte presión se pueden obtener concentraciones del compuesto final que se trata de hallar, bastante elevadas que permiten basar sobre la reacción así efectuada un procedimiento susceptible de explotación industrial para la producción no solamente de alcohol metílico y de aldehído fórmico, sino de otros alcoholes y aldehídos y ácidos orgánicos de la serie grasa y de la serie aromática.

Así se podrá, por ejemplo, obtener:

1º El alcohol metílico por la combinación de un volumen de metano con medio volumen de oxígeno por la reacción:

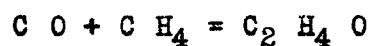


- 3 -



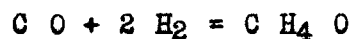
que produce un desprendimiento de 35 calorías y una reducción de $\frac{1}{3}$ en el volumen de la mezcla gaseosa que entra en la combinación.

2º El aldehído acético por la combinación de un volumen de óxido de carbono con un volumen de metano por la reacción:



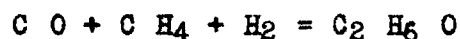
que produce un desprendimiento de calor de 6'1 calorías y una reducción de la mitad en el volumen de la mezcla gaseosa que entra en la combinación.

3º El alcohol metílico por la combinación de un volumen de óxido de carbono con dos volúmenes de hidrógeno por la reacción:



que produce un desprendimiento de calor de 27'8 calorías y una reducción de $\frac{2}{3}$ en el volumen de la mezcla gaseosa reaccionante.

4º El alcohol etílico por combinación de un volumen de óxido de carbono con un volumen de metano y un volumen de hidrógeno por la reacción:



que produce un desprendimiento de calor de 14'8 calorías y una reducción de $\frac{2}{3}$ en el volumen de la mezcla gaseosa que entra en reacción.

5º El ácido acético por combinación de dos volúmenes de óxido de carbono y de dos volúmenes de hidrógeno por la reacción:



- 4 -



que produce un desprendimiento de 54'9 calorías y una reducción de 3/4 en el volumen de la mezcla gaseosa que entra en la combinación;

6º Alcoholes, aldenidos y ácidos orgánicos de la serie grasa y de la serie aromática que resultan de las ecuaciones de reacción precedentes o de ecuaciones análogas cuando se sustituyen el metano y el hidrógeno en estas últimas por otros carburos de hidrógeno de la serie grasa o de la serie aromática, o cuando se hacen variar las proporciones relativas de estos carburos, del óxido de carbono y del hidrógeno o las mezclas de estos productos que resultan de las mismas ecuaciones cuando se emplean proporciones intermedias para los gases reaccionantes. Se ha especificado a este respecto, que en lugar de metano puro, será ventajoso bajo el punto de vista práctico emplear la mezcla bruta de metano y de carburos pesados tal como aparece en la destilación de la hulla y de la madera o en la descomposición por el calor (cracking) con o sin el empleo de la catalisis de los aceites o esencias minerales o vegetales.

El procedimiento que es objeto de la presente invención y cuyo fin es realizar las reacciones arriba enumeradas consiste substancialmente en someter las mezclas gaseosas (constituidas por volúmenes específicos de cada gas en una proporción aproximada a la que corresponde a la reacción que se quiere realizar) de una manera continua, bajo una presión y una temperatura mantenida constante y generalmente elevada, a la acción de un agente catalítico apropiado o a la de la electricidad bajo forma de chispas o efluvios o a estas dos acciones sucesivas o simultáneas,



procediendo luego a la eliminación de la fracción de los gases que han entrado en combinación, por condensación a baja temperatura o por absorción por medio de disolventes apropiados (o por estos dos medios sucesivos o combinados), reemplazando sucesivamente en el circuito seguido por la mezcla gaseosa la fracción de esta que ha entrado en combinación y que ha sido eliminada como tal, según ya se ha dicho, por una cantidad equivalente de gas nuevo.

La cámara de reacción (en la cual se ejerce la acción del agente catalítico o de la electricidad) debe mantenerse a una temperatura constante y generalmente elevada para que la reacción se efectúe con una rapidez suficiente durante el paso de los gases. En general, la velocidad de combinación de los gases que es extremadamente pequeña a baja temperatura, crece cuando la temperatura se eleva, pero la proporción límite de los gases susceptibles de entrar en combinación es tanto más débil cuanto más elevada es la temperatura; es, pues, necesario mantener la temperatura en el punto más conveniente para el mejor rendimiento industrial del aparato; esta temperatura está comprendida en general, entre 300° C. y 600° C., pero puede ser reducida si el agente catalítico es más eficaz, o aumentada en ciertos casos para aumentos de rendimiento específico de los aparatos. Esta temperatura se puede obtener sin apelar a calefacción alguna cuando la reacción es exotérmica, utilizando el calor desprendido por la reacción y conducido por los gases calientes que salen de la cámara de reacción, para calentar los gases que entran en la misma. En el caso de que la reacción absorba calor, es necesario para calentar los gases apelar a una calefacción espe-



cial (habrá ventaja en general en el empleo de la calefacción eléctrica), pero la recuperación de calor que tiene lugar como arriba se ha explicado, permite reducir al minimum la cantidad de calor que hay que suministrar a la reacción.

En el caso de que la reacción es exotérmica y cuando se opera en condiciones de que entre en reacción una proporción muy importante de la masa gaseosa (por ejemplo cuando se emplea un regimen de presión muy elevado, o agentes catalíticos particularmente eficaces), la recuperación de calor puede reducirse notablemente y hasta suprimirse, y en algunos casos se puede reemplazar por una refrigeración moderada o intensa de los aparatos o de los gases, a fin de evitar que sea propasada la temperatura fijada para la reacción, y para que los productos formados no se descompongan de nuevo en sus elementos; en este último caso, el calor así obtenido puede emplearse para la calefacción y por ejemplo para la producción del vapor.

El conjunto de las operaciones arriba descritas debe ser efectuado a la presión media elegida como más conveniente; esta presión debe ser tan elevada como lo permitan la consideración de los gastos para la producción de la presión, los dispositivos mecánicos y los materiales susceptibles, en el estado actual de la industria, de ser empleados para los aparatos de compresión, para las juntas y para las cubiertas. A presión más fuerte aumenta en consecuencia la fracción de los gases que entra en combinación después de pasar sobre el agente catalítico, o de haber sufrido la acción de la electricidad, y disminuye si baja la presión. Generalmente se trabaja a presiones comprendidas entre 5 y 300 kilogramos por centímetro cuadrado, pero se debe trabajar a presiones más elevadas sin más límite que



- 7 -

el que fijan los materiales o dispositivos mecánicos, cuanto el coste de la energía suplementaria para obtener y mantener un exceso de presión, esté compensado por la elevación de la fracción de gases combinados y por consiguiente del rendimiento de los aparatos.

En consecuencia de lo que precede, la práctica de este procedimiento podrá efectuarse en un aparato (o conjunto de aparatos) constituido como sigue:

La mezcla gaseosa que tenga una composición aproximada a la que corresponda a la combinación que se quiere realizar (según las ecuaciones de reacción que anteriormente han quedado expuestas), pero que puede sin embargo diferir según los coeficientes de las ecuaciones de equilibrio, se dirige bajo una presión determinada (de 5 a 300 hilogramos o más) sobre una cámara de reacción; esta puede estar constituida, según los casos, ya sea por un tubo metálico u otro material apropiado en el cual está dispuesto un agente catalítico que atraviesan los gases, o bien por un dispositivo análogo a los que se emplean para la obtención del ozono o de los productos que se forman bajo la acción de la chispa o de los efluvios eléctricos. La substancia catalítica puede estar constituida, ya por una red de hilos metálicos, ya por telas metálicas, ya por cuerpos porosos, en forma de briquetas, cubos, anillos, tubos u otros de materias inorgánicas u orgánicas que sirvan de soporte o disolvente a metales finamente divididos o a sus óxidos o sales. Los metales pueden ser: níquel, plata, cobre, hierro u otros metales conocidos como agentes catalíticos de hidrogenación u oxidación. Antes de entrar en la cámara de reacción, la mezcla gaseosa atraviesa, en caso conveniente un aparato de recuperación de calor y vuelve a



- 8 -

atravesarlo en sentido contrario a la salida de la cámara de reacción; este recuperador de calor se construye con arreglo a los modelos generalmente empleados para tal objeto, y los gases que entran y salen pueden atravesar los recuperadores, ya sea simultáneamente o ya sucesivamente. Los recuperadores de calor, como ya se ha dicho, serán reemplazados en algunos casos por aparatos de refrigeración y de absorción de calor.

La mezcla gaseosa que sale de la cámara de reacción después de haber atravesado, en caso de necesidad, los aparatos de recuperación de calor, o de refrigeración pasa luego, siempre mantenida a la presión de régimen, ya sea a un aparato de condensación por refrigeración (que estará formado por uno o varios serpentines o redes de tubos sumergidos en agua o una mezcla refrigerante), o a un aparato de absorción con un disolvente apropiado (que estará en general constituido por una o varias torres, provistas interiormente de obstáculos, que la mezcla gaseosa recorrerá de abajo a arriba, mientras los líquidos de disolución circularán en sentido inverso), o bien a un aparato complejo con dispositivos combinados de condensación por el frío y de disolución; los líquidos de disolución pueden ser a su vez refrigerados artificialmente, previa o simultáneamente en la operación de disolución. En estos aparatos la mezcla gaseosa está despojada, totalmente o en parte, de los productos de la reacción (alcoholes, aldehidos, ácidos orgánicos u otros); después, y siempre a su presión, se dirige de nuevo a la cámara de reacción primitiva (o a una cámara análoga) de manera que siga un circuito análogo al recorrido anteriormente.

Una bomba de circulación, situada en un lugar cualquiera del circuito (que puede estar formado por una o varias cámaras

de reacción agrupadas en serie o en derivación, con aparatos de condensación o de absorción que pueden estar asimismo en derivación o en serie) sirve para contrarrestar las pérdidas de carga, dando así a la corriente gaseosa la velocidad conveniente y manteniendo la presión constante en las cámaras de reacción.

Una derivación situada en un sitio apropiado del circuito que recorre indefinidamente la mezcla gaseosa, permite introducir en él, a medida que sea necesario, la cantidad de gases que corresponde exactamente a la desaparecida por reacción y condensación o absorción sucesiva.

Todas las diversas partes del aparato que constituyen el circuito cerrado, por donde circulan los gases a presión, están calculadas para resistir esta, en su valor de régimen; en las partes por donde circulan mezclas con proporción notable de hidrógeno a temperatura superior a 400° C., hay que tomar ciertas precauciones a fin de evitar el ataque de los metales por el hidrógeno caliente: en estos sitios se pueden hacer las paredes de aleaciones especiales a base de níquel, cromo u otros metales diferentes del hierro, que apenas son atacados por aquel gas; se puede también proteger la pared mediante disposiciones apropiadas y en particular construirla en forma de doble cubierta por cuyo espacio anular se hace circular la totalidad o parte de los otros gases (por ejemplo los hidrocarburos o el óxido de carbono), que deben entrar en la composición final de la mezcla; en estas condiciones solamente la pared interior de la doble cubierta se puede deteriorar, mientras que la exterior, de cuya resistencia depende la seguridad del aparato, está completamente protegida de los ataques del hidrógeno.



La manera de proceder antes descrita solo a título de ejemplo, no cabe duda de que puede ser modificada diversamente: así en vez de hacer circular la mezcla gaseosa mediante bombas especiales de circulación y reemplazar en un cierto punto del circuito los gases combinados, se pueden introducir los gases por una extremidad del circuito, a una presión superior a la del régimen, haciéndoles atravesar una serie de cámaras de reacción y aparatos de condensación y de absorción en número tal que la fracción de gases no combinados después de atravesar dichos aparatos pueda considerarse despreciable, no ofreciendo ventaja alguna el someterlos de nuevo a reaccionar; este método será posible cuando la cantidad de gases combinados en cada cámara de reacción sea muy elevada y también cuando los gases reaccionantes contengan impurezas susceptibles de acumularse sin condensación posible, las cuales sea necesario eliminar antes de someterlos nuevamente al proceso de reacción.

La separación al estado puro de los productos complejos obtenidos en ciertas reacciones se puede efectuar por los procedimientos ordinarios y especialmente mediante destilaciones fraccionadas o rectificaciones continuas a presión normal o reducida. Si los productos se recogen en estado líquido (condensado) y a gran presión, y parte de ellos o su totalidad debe volver al estado gaseoso, será seguramente ventajoso utilizar para la refrigeración el frío producido por disminución de presión (escape) y la evaporación.

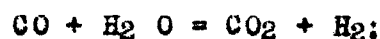
Los alcoholes metílico y otros, separados o no de los demás productos, se pueden deshidrogenar u oxidar transformándolos en aldehidos y ácidos, mediante los procedimientos catalíticos habituales. Inversamente, los aldehidos obtenidos pueden pasar

a alcoholes por hidrogenación en circuito cerrado, a presión elevada, sometiendo la mezcla de aldehído e hidrógeno al conjunto de operaciones descritas anteriormente.

Los gases necesarios para la reacción se pueden obtener fácil y económicamente; en efecto;

a) El metano y los carburantes de hidrógeno pueden sacarse de los manantiales naturales de estos gases que existen en ciertos países, particularmente en las regiones petrolíferas, o bien utilizando los compuestos de este género que forman una parte importante de los gases obtenidos en la destilación de la hulla o de la madera, o en la descomposición por el calor (cracking), con o sin empleo de la catálisis, de los aceites o esencias minerales o vegetales, o bien finalmente por reacción catalítica del hidrógeno sobre el óxido de carbono, operación que podrá efectuarse ventajosamente en los aparatos y por los procesos que son objeto de la presente invención;

b) El hidrógeno se puede obtener por la electrolisis del agua o por la acción del hierro calentado sobre el vapor de agua, o utilizando las grandes cantidades de este gas contenidas en el "gas de agua" o en los gases obtenidos en la destilación de la hulla, o también por el tratamiento catalítico del óxido de carbono procedente del gas de agua por el vapor acuoso, según la reacción:



c) El oxígeno podrá fabricarse por electrolisis del agua al mismo tiempo que el hidrógeno, o separándolo del aire por liquefacción y destilación;



d) Para el óxido de carbono se pueden utilizar las importantes cantidades que de este cuerpo están contenidas en el "gas de agua", en el llamado "gas pobre" o "gas de aire", o en los gases obtenidos en la destilación de la hulla o de la madera.

La extracción de estos gases se puede combinar perfectamente con las operaciones de igual naturaleza que exige la fabricación sintética del amoníaco, que dejan disponibles para las manipulaciones citadas el oxígeno del aire, después que se ha retirado el nitrógeno, el óxido de carbono del "gas de agua", después de separar el hidrógeno y el metano, los carburos pesados y el óxido de carbono, de los gases de destilación de la hulla una vez quitado el hidrógeno.

Como todos los gases necesarios para las reacciones antes citadas pueden obtenerse fácilmente de la hulla como primera materia única, y los gastos de extracción y de transformación son por otra parte relativamente pequeños, los alcoholes obtenidos de esta manera pueden ser utilizados como combustibles líquidos y entrar en competencia bajo este punto de vista con los hidrocarburos líquidos naturales; en cuanto a los aldehidos, pueden obtenerse a un precio tan reducido que las industrias que los utilizan, como las de los productos del género "bakelita", "neradol" o "galalita" no podrán dejar de tomar un desarrollo considerable.

N O T A

Por la patente de introducción a que se refiere la presente memoria descriptiva, se REIVINDICA la explotación exclusiva de:



1.- Un procedimiento para la producción sintética de alcoholes, aldehidos y ácidos orgánicos, que consiste esencialmente en hacer reaccionar entre sí los componentes de mezclas de metano u otros carburos de hidrógeno, de óxido de carbono, de hidrógeno y de oxígeno en proporciones determinadas para que puedan combinarse con reducción de volumen, sometiendo estas mezclas gaseosas continuas y sucesivamente a la acción de agentes catalíticos apropiados o de la electricidad; eliminando después los productos de la combinación, manteniendo la mezcla constantemente a una presión elevada (que puede ser de 5 a 300 kilos y más por centímetro cuadrado) y reemplazando sucesivamente la parte de gases que se ha combinado por una nueva mezcla de los mismos.

2.- Una forma de ejecución de este procedimiento, utilizando el calor que poseen los gases que salen de la cámara de reacción para calentar los que van a entrar en ella.

3.- La separación por refrigeración o por disolución de los productos de la combinación de la mezcla que contiene los gases no combinados, eliminando los primeros al estado líquido o sólido.

4.- La refrigeración, mediante el frío producido por escape y evaporación, de los productos liquidados o disueltos y eliminados como tales.

5.- La utilización, como primeras materias, en el procedimiento expuesto en 1, de los carburos naturales o de los gases de la destilación de la nulla y de la madera; o de los gases procedentes de la descomposición por el calor (cracking) de aceites y esencias minerales y vegetales u obtenidos por la



acción del aire o del vapor de agua sobre la hulla o el cok; o de los carburos sintéticos obtenidos por la acción del hidrógeno sobre el óxido de carbono y especialmente de los gases residuales de la extracción del nitrógeno e hidrógeno de las mezclas gaseosas que las poseen para la fabricación del amoníaco sintético.

6.- La hidrogenación de los aldehidos y la deshidrogenación y oxidación de los alcoholes y de los aldehidos obtenidos por el presente procedimiento, para la producción de alcoholes, aldehidos y ácidos correspondientes.

Sean cuales fueren las circunstancias que concurren con la esencialidad del objeto de la patente, definida en las anteriores reivindicaciones, cual objeto está constituido por:

"Un procedimiento para la producción de alcoholes, de aldehidos y de ácidos a partir de mezclas gaseosas mantenidas a presión y sometidas a la acción de agentes catalíticos o de la electricidad".

Consta la presente memoria de catorce hojas foliadas, escritas por una sola cara.

Barcelona, 30 de Enero de 1926.

P. p. de D. Georges PATART,

P.