

Oficina Técnica de Propiedad Industrial

C. Bonet Durán Ingeniero Industrial

Plaza de la Constitución, 5. — Barcelona



PATENTE DE INVENCIÓN

por 20 años

para "Un procedimiento para la producción simultánea de metanol y de hidrocarburos líquidos"-----

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

-----

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha observado ya que en la producción sintética del metanol y alcoholes homólogos a partir de mezclas gaseosas formadas esencialmente de óxidos de carbono y de hidrógeno, se pueden admitir sin inconveniente en dichas mezclas cantidades relativamente pequeñas de hidrocarburos saturados (tales como el metano) que parece que no entran en reacción, y, por otra parte, que si se introduce artificialmente en la mezcla una proporción relativamente importante de etileno, este se



condensa en una mezcla de hidrocarburos líquidos parcialmente saturados, sin que la producción de metanol a partir de los otros componentes parezca alterada.

Por el presente invento se ha comprobado que si se somete a la acción de la presión y de agentes catalíticos apropiados para fomentar la formación de metanol por reducción del óxido de carbono, a las mezclas gaseosas constituidas por partes sensiblemente iguales, por un lado, de gas de destilación de la hulla (o de otros combustibles) que contenga una proporción elevada de metano y reducida de etileno, y, por otro, gas de agua (mezclas aproximadamente iguales de óxido de carbono y de hidrógeno), se obtiene así metanol que tiene en disolución cantidades no despreciables de hidrocarburos líquidos procedentes de la condensación del etileno y quizá del metano que haya podido entrar en la reacción.

Si, por ejemplo, se mezclan en partes iguales el gas de alumbrado de París tal como es suministrado al consumo y el gas de agua industrial, se obtiene una mezcla gaseosa cuya composición es la siguiente:

3% de  $\text{CO}_2$ , 0'6% de  $\text{O}_2$ , 1'4% de  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 26% de  $\text{CO}$ , 54% de  $\text{H}_2$ , 8'9% de  $\text{CH}_4$  y 6% de  $\text{N}_2$ .

Si esta mezcla gaseosa se somete durante ocho horas consecutivas, por circulación en circuito cerrado, bajo una presión de 150 a 250 atmósferas, al paso sobre una masa catalítica constituida por una mezcla de óxido de cinc y óxido de cromo, obtenida por reducción después de aglomeración del cromato básico de cinc, mantenida a la temperatura de  $300^\circ \text{C}$ ., reemplazando periódicamente la fracción de gas que entra en la reac-



- 3 -

ción por una fracción igual de la mezcla gaseosa inicial, se obtiene por condensación con refrigeración y manteniendo la presión, un líquido homogéneo pero que diluido con agua se separa en dos capas, de las cuales la superior, formada de hidrocarburos, representa proximamente el 2'5% del volumen total, estando constituida la capa inferior por metanol prácticamente puro, diluido en agua.

La composición final del gas en circulación es la siguiente:

1'2% de  $\text{CO}_2$ , 0'0% de  $\text{O}_2$ , 2'2% de  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 27'2% de  $\text{CO}$ , 16'7% de  $\text{H}_2$ , 27'3%  $\text{CH}_4$  y 25'4%  $\text{N}_2$ .

De las variaciones relativas de la proporción de metano y de nitrógeno (pudiendo ser considerado este último como inerte), se deduce que más del 25% de metano ha entrado en reacción para formar una parte de uno u otro de los compuestos líquidos obtenidos, de manera que esto constituye una utilización real del metano, que podría ser incrementada indudablemente (por prolongación de la operación bajo una presión total superior), para la producción de los compuestos líquidos del carbono contenido en uno u otro de los gases que intervienen.

Se ha observado también, al final de la operación, que en el curso de la última hora de marcha la producción de metanol se reducía muy poco, a pesar de que la presión parcial del hidrógeno en la mezcla gaseosa sometida a la catálisis era solamente de 34 atmósferas. De aquí se deduce que trabajando a una presión total de 800 a 1.000 atmósferas, se puede proseguir la operación con un rendimiento aceptable, hasta que la proporción de hidrógeno en la mezcla quede reducida a 4 o 5%.



En el descubrimiento de los hechos comprobados que se acaban de exponer está basado el presente invento, que consiste esencialmente en someter a la síntesis bajo presión, en presencia de masas catalíticas apropiadas para favorecer la producción de metanol por reducción de los óxidos de carbono por medio del hidrógeno, las mezclas gaseosas constituidas exclusivamente por gases de la destilación de la hulla de tipos corrientes (tales como el gas de alumbrado o de hornos de cok que no hayan sufrido operaciones de purificación más minuciosas que las que se aplican generalmente para el gas de alumbrado de París) y de gas de agua que se haya sometido a una depuración análoga. Estos dos gases se mezclan en proporciones sensiblemente iguales, pero que pueden no obstante variar según su composición elemental, de tal manera que en marcha continua, como ya se ha dicho más arriba, el gas residual contenga al menos doble cantidad de hidrógeno que de óxido de carbono, cuando la presión parcial de hidrógeno libre descienda a 33 atmósferas. La síntesis se efectúa bajo una presión tan elevada como sea posible, y se prosigue por pasos sucesivos sobre el agente catalítico y condensación consecutiva, hasta que la producción de líquido llegue a tener un rendimiento que se juzgue insuficiente. En este momento el gas residual se deja expandir con producción de frío, por uno de los procedimientos ya conocidos, de modo que se verifique la liquefacción del metano existente en el gas residual, quedando en estado gaseoso los restantes componentes de dicho gas. El metano, recogido separadamente, es quemado parcialmente con el oxígeno sensiblemente puro, como queda indicado en la solicitud de patente española presen-



tada en 4 de Febrero de 1926, para "un procedimiento para la utilización del metano" y da así origen a una mezcla compuesta aproximadamente de 3 volúmenes de hidrógeno por 2 volúmenes de óxido de carbono, que se añade a la mezcla gaseosa inicial para ser sometida de nuevo a la operación de catálisis. En cuanto a la fracción de la mezcla gaseosa residual no líquida que se compone casi exclusivamente de hidrógeno, nitrógeno y óxido de carbono, se le pueda separar por los medios usuales el hidrógeno, para ser a su vez incorporado a la mezcla gaseosa en reacción.

Así es posible, después de algunas horas de funcionamiento continuo de la operación, reducir notablemente y hasta suprimir en algunos casos el empleo del gas de agua, en la preparación de la mezcla inicial, y trabajar solamente con gas de hulla.

El líquido obtenido por la condensación bajo presión sostenida, que está constituido por metanol ligeramente hidratado y que tiene hidrocarburos en disolución, puede ser empleado en la calefacción o en la carburación, o bien los hidrocarburos pueden separarse por decantación después de adición de agua, y la solución acuosa de metanol, sometida a destilación, proporciona alcohol metílico puro.

#### N O T A

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

- 1.- Un procedimiento de producción simultánea de metanol



y de hidrocarburos líquidos, que consiste esencialmente en someter a la acción de masas catalíticas, bajo la presión más elevada prácticamente realizable, una mezcla en partes sensiblemente iguales de gas de la destilación de la hulla de composición corriente y gas de agua de composición normal.

2.- Un modo de ejecución del procedimiento indicado, que consiste en someter la mezcla gaseosa, repetidas veces y sucesivamente, a la catálisis bajo presión con condensación parcial consecutiva de los productos que entren en la reacción, hasta que la proporción de hidrógeno no combinado se reduzca de tal modo que su presión parcial sea solamente de 25 a 36 atmósferas para una proporción de óxido de carbono la mitad menor.

3.- Un modo de ejecución del procedimiento que consiste en emplear el gas de agua solamente como recurso provisional, que puede reducirse a una débil proporción y suprimirse, en ciertos casos, después de algún tiempo de marcha, reemplazándolo por la mezcla de oxígeno y de óxido de carbono obtenido por combustión incompleta en el oxígeno del metano que subsiste en el gas residual después de sometido a repetidas operaciones de catálisis como ya se ha dicho en la reivindicación 2.

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 simultánea de meta-



- 7 -

nol y de hidrocarburos líquidos".

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

Barcelona, 12 de Febrero de 1926.

P. p. de D. Georges PATART,

C. BONET DURAN