

## OFFICE NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

## BREVET D'INVENTION.

XIV. — Arts chimiques.

N° 540.543

1. — PRODUITS CHIMIQUES.

2616

Procédé de production d'alcools, d'aldéhydes et d'acides à partir de mélanges gazeux maintenus sous pression et soumis à l'action d'agents catalytiques ou de l'électricité.

M. GEORGES PATART résidant en France (Seine).

Demandé le 19 août 1921, à 13<sup>h</sup> 55<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 19 avril 1922. — Publié le 12 juillet 1922.

La transformation du méthane en alcool méthylique et en formaldéhyde par oxydation catalytique du méthane au moyen d'air ou d'oxygène offre une grande importance industrielle (voir Uhlmann, *Enzyklopädie der technischen Chemie*, édition 1917, tome V, page 582); mais les tentatives faites dans ce sens n'ont pas donné jusqu'ici de résultat industriel satisfaisant. Cela tient, en premier lieu, à ce que ces tentatives ont été principalement dirigées vers la production de la formaldéhyde en une seule opération et qu'on a négligé l'étude de la formation de l'alcool méthylique qui est le premier stade obligatoire du processus de la transformation du méthane en formaldéhyde; en second lieu, la réaction qui donne naissance à l'alcool méthylique par combinaison du méthane et de l'oxygène n'a pas été suffisamment étudiée au point de vue de l'équilibre qui s'établit entre les divers éléments gazeux suivant les conditions dans lesquelles ils sont placés et l'on n'a ni reconnu ni utilisé l'influence qu'exerce à ce point de vue la pression sous laquelle s'effectue la transformation.

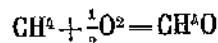
On a également depuis longtemps constaté qu'on obtient de l'alcool méthylique en soumettant un mélange de 1 volume d'oxyde de carbone et de deux volumes d'hydrogène à l'action de l'électricité dans un ozonateur;

mais, sur ce point encore, on a négligé l'influence de la pression.

Or on a trouvé, d'après la présente invention, que, tandis qu'à la pression atmosphérique (seule pression sous laquelle de semblables transformations ont été tentées jusqu'à ce jour) ce n'est qu'une très faible proportion de la masse gazeuse qui entre en combinaison, on peut, en opérant sous forte pression, obtenir des concentrations du composé final qu'on cherche à produire assez élevées pour qu'on puisse baser sur la réaction ainsi conduite un procédé susceptible d'exploitation industrielle pour la production, non seulement d'alcool méthylique et de formaldéhyde, mais d'autres alcools et aldéhydes et d'acides organiques de la série grasse et même de la série aromatique.

C'est ainsi qu'on pourra, par exemple, obtenir:

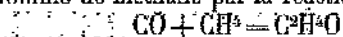
1° L'alcool méthylique par la combinaison d'un volume de méthane avec un demi-volume d'oxygène par la réaction:



qui entraîne un dégagement de 35 calories et une réduction du tiers dans le volume du mélange gazeux entré en combinaison;

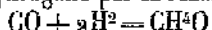
2° L'aldéhyde acétique par la combinaison

d'un volume d'oxyde de carbone avec un volume de méthane par la réaction :



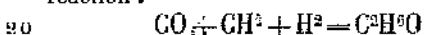
qui entraîne un dégagement de chaleur de 6,1 calories et une réduction de moitié dans le volume du mélange gazeux entré en combinaison ;

3° L'alcool méthylique par la combinaison d'un volume d'oxyde de carbone avec deux volumes d'hydrogène par la réaction :



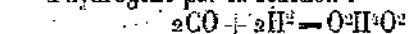
qui entraîne un dégagement de chaleur de 27,8 calories et une réduction de deux tiers dans le volume du mélange gazeux entré en combinaison ;

4° L'alcool éthylique par combinaison de 1 volume d'oxyde de carbone avec 1 volume de méthane et 1 volume d'hydrogène par la réaction :



qui entraîne un dégagement de chaleur de 14,8 calories et une réduction des deux tiers dans le volume du mélange gazeux entré en réaction ;

5° L'acide acétique par combinaison de 2 volumes d'oxyde de carbone et de 2 volumes d'hydrogène par la réaction :



qui entraîne un dégagement de chaleur de 54,9 calories et une réduction des trois quarts dans le volume du mélange gazeux entré en combinaison ;

6° Des alcools, aldéhydes et acides organiques de la série grasse et de la série aromatique qui résultent des équations de réaction précédentes ou d'équations analogues quand on substitue au méthane et à l'hydrogène dans ces dernières d'autres carbures d'hydrogène de la série grasse ou de la série aromatique ou quand on fait varier les proportions relatives de ces carbures, de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène ou les mélanges de ces produits qui résultent des mêmes équations quand on emploie des proportions intermédiaires pour les gaz réagissants. Il est spécifié, à ce sujet, qu'au lieu de méthane pur, on pourra avoir avantage, au point de vue pratique, à employer le mélange brut de méthane et de carbures lourds tel qu'il se rencontre dans les produits de la distillation de la houille et du bois ou dans la décomposition par la chaleur (cracking) avec ou sans emploi

de la catalyse des huiles ou essences minérales ou végétales.

Le procédé qui fait l'objet de la présente invention et qui a pour but de réaliser les réactions énumérées ci-dessus, consiste, en substance, à soumettre les mélanges gazeux (constitués par des volumes respectifs de chaque gaz dans une proportion voisine de celle qui correspond à la réaction qu'on veut réaliser), d'une façon continue, sous une pression et une température constamment maintenue et généralement élevées à l'action d'un agent catalytique approprié ou à celle de l'électricité sous forme d'étincelles ou d'effluves ou à ces deux actions successives ou simultanées, puis ensuite à l'élimination de la fraction des gaz, entrés en combinaison, par condensation à basse température ou par absorption par des dissolvants convenables (ou par ces deux moyens successifs ou combinés) en remplaçant au fur et à mesure dans le circuit suivi par le mélange gazeux la fraction de celui-ci entrée en combinaison et éliminée comme telle, ainsi qu'il vient d'être dit, par une quantité correspondante de gaz frais.

La chambre de réaction (dans laquelle s'exerce l'action de l'agent catalytique ou de l'électricité) doit être maintenue à une température constante et généralement élevée pour obtenir que la réaction s'effectue avec une rapidité suffisante pendant le passage des gaz. En général, la vitesse de combinaison des gaz, qui est extrêmement petite à basse température, croît lorsque la température s'élève, mais la proportion limite des gaz susceptibles d'entrer en combinaison est d'autant plus faible que la température est plus élevée; il est donc nécessaire de maintenir la température à la valeur la plus convenable pour le rendement industriel de l'appareil, valeur qui est généralement comprise entre 300° C et 600° C, mais qui peut être réduite si l'agent catalytique est très efficace, ou qui peut être augmentée, dans certains cas, pour accroître le rendement spécifique des appareils. Le maintien de cette température peut être obtenu sans aucune source de chauffage quand la réaction est exothermique, en utilisant la chaleur dégagée par la réaction et emportée par les gaz chauds sortant de la chambre de réaction pour réchauffer les gaz

entrant dans cette dernière. Dans le cas où la réaction absorbe de la chaleur, les gaz sont réchauffés par une source de chaleur spéciale (pour laquelle il y aura généralement avantage à utiliser le chauffage électrique) mais la récupération de chaleur opérée comme il est dit ci-dessus permet de réduire au minimum la quantité de chaleur à fournir à la réaction. Dans le cas où la réaction est exothermique et quand on opère dans des conditions telles qu'une proportion très importante de la masse gazeuse entre en réaction (par exemple par l'emploi d'un régime de pression très élevée ou d'agents catalytiques particulièrement efficaces), la récupération de chaleur peut être soit très notablement réduite, soit même supprimée, soit même dans certains cas remplacée par un refroidissement modéré ou intense des appareils ou des gaz afin d'éviter que la température fixée pour la réaction ne soit dépassée ou que les produits formés ne se décomposent à nouveau en leurs éléments; dans ce dernier cas, la chaleur ainsi retirée aux appareils peut être employée au chauffage et, par exemple, à la production de la vapeur.

L'ensemble des opérations décrites ci-dessus doit être effectué sous la pression moyenne choisie comme la plus avantageuse; en principe cette pression doit être aussi élevée que le permettent, d'une part, la considération des frais spéciaux à la production de la pression et, d'autre part, les dispositifs mécaniques et les matériaux susceptibles, dans l'état actuel de l'industrie, d'être employés pour les appareils de compression, pour les joints des conduites et pour la résistance des enveloppes. A plus forte pression, la fraction des gaz entrés en combinaison à la suite de leur passage sur l'agent catalytique ou après avoir subi l'action de l'électricité augmente en conséquence; elle diminue si la pression s'abaisse. Généralement on fonctionnera à des pressions comprises entre 5 kilos et 300 kilos par centimètre carré; mais on doit fonctionner à des pressions plus élevées et cela sans aucune limite dès que l'on dispose des moyens mécaniques nécessaires et lorsque le coût de l'énergie supplémentaire ou du renforcement des appareils nécessaires pour obtenir et maintenir un excédent de pression est compensé par l'élévation du taux

des gaz combinés, et, par suite, du rendement des appareils.

En conséquence de ce qui précède, la mise en œuvre du procédé pourra s'effectuer dans un appareil (ou dans un ensemble d'appareils) constitué comme il suit :

Le mélange gazeux, ayant une composition voisine de celle qui correspond à la combinaison que l'on veut réaliser (d'après les équations de réaction telles que celles énumérées plus haut) mais qui peut cependant en différer suivant les coefficients des équations d'équilibre, est dirigé, sous une pression déterminée (de 5 kilos à 300 kilos et au delà) sur une chambre de réaction : celle-ci peut être constituée suivant le cas, soit par un tube métallique ou de toute autre substance appropriée dans lequel est disposé un agent catalytique que traversent les gaz, soit par un dispositif analogue à ceux qui servent à la production de l'ozone ou des produits qui se forment sous l'action des étincelles ou des effluves électriques. La substance catalytique peut être constituée soit par un réseau de fils métalliques, soit par des toiles métalliques, soit par des corps poreux, briquettes, cubes; baguettes, tubes, etc., de matières inorganiques ou organiques servant de supports poreux, de liants ou de diluants à des métaux finement divisés, à leurs oxydes ou à leurs sels. Les métaux peuvent être du nickel, de l'argent, du cuivre, du fer ou autres métaux connus comme agents catalytiques des hydrogénations ou des oxydations. Avant d'entrer dans la chambre de réaction, le mélange gazeux aura traversé, le cas échéant, un appareil récupérateur de chaleur et le retraversera en sens inverse à la sortie de la chambre de réaction; ce récupérateur de chaleur sera constitué d'après les modèles habituellement employés dans ce but; les gaz qui y entrent et qui en sortent pourront traverser les récupérateurs soit simultanément, soit successivement. Les récupérateurs de chaleur seront, dans certains cas, comme il a été dit plus haut, remplacés par des appareils de refroidissement et d'absorption de la chaleur.

Le mélange gazeux, sortant de la chambre de réaction, et après avoir traversé, le cas échéant, les appareils de récupération de chaleur ou de refroidissement, se rendra ensuite, tout en étant maintenu à la pression de régime,

soit à un appareil de condensation par refroidissement (qui sera en général constitué par un ou plusieurs serpents ou des faisceaux de tubes plongeant dans de l'eau froide ou dans un mélange réfrigérant) soit à un appareil d'absorption par un dissolvant convenable (qui sera en général constitué par une ou plusieurs tours munies intérieurement de chicanes que le mélange gazeux parcourra de bas en haut tandis que les liquides de dissolution s'écouleront de haut en bas) soit à un appareil complexe comportant des dispositifs combinés de condensation par le froid et de dissolution; les liquides de dissolution peuvent être eux-mêmes refroidis artificiellement, préalablement ou simultanément à l'opération de dissolution. Dans ces appareils le mélange gazeux est dépouillé en tout ou en partie du produit de la réaction (alcools, aldéhydes, acides organiques, etc.); il est ensuite dirigé à nouveau, en restant maintenu à la pression de régime, sur la chambre de réaction primitive (ou sur une chambre de réaction analogue) de façon à suivre un circuit semblable à celui qu'il a antérieurement parcouru.

Une pompe de circulation, placée en un point quelconque du circuit (qui peut comprendre une ou plusieurs chambres de réaction placées en série ou en dérivation, avec leurs dispositifs de condensation ou d'absorption qui peuvent être disposés également en série ou en dérivation), sert à vaincre les pertes de charge, à donner ainsi au courant gazeux la vitesse la plus convenable, en maintenant la pression constante dans la ou les chambres de réaction.

Un embranchement, placé en un point le plus approprié du circuit parcouru indéfiniment et d'une façon continue par le mélange gazeux, sert à introduire au fur et à mesure, dans le dit circuit, une quantité de gaz frais correspondant exactement à ceux qui, entrés en combinaison dans la chambre de réaction, ont été éliminés dans les parties de l'appareil où s'opèrent la condensation et l'absorption.

Toutes les parties de l'appareil constituant le circuit fermé où circulent les gaz sous pression, sont calculées pour résister à la pression de régime régnant à l'intérieur; dans les parties de l'appareil où circulent des mélanges concernant une proportion notable d'hydrogène à une température supérieure à 400° C,

des précautions spéciales sont prises pour éviter l'attaque des métaux pour l'hydrogène chaud; on peut à ces endroits constituer les parois par des alliages métalliques spéciaux, à base de nickel, chrome et métaux autres que le fer, qui ne sont que peu ou pas attaqués par l'hydrogène; on peut également protéger la paroi par des dispositifs spéciaux et en particulier, la constituer sous forme de double enveloppe à l'intérieur de laquelle on fait circuler tout ou partie des gaz autres que l'hydrogène (par exemple les carbures d'hydrogène ou l'oxyde de carbone) qui doivent entrer dans la composition finale du mélange gazeux, et qu'on peut postérieurement introduire dans ce dernier; dans ces conditions la paroi intérieure seule de la double enveloppe risque d'être détériorée et la paroi extérieure dont la résistance intéresse seule la sécurité de l'appareil est protégée contre toute attaque de l'hydrogène.

Le dispositif ci-dessus décrit à titre d'exemple peut être modifié de façons diverses: c'est ainsi qu'au lieu de faire circuler le mélange gazeux au moyen de pompes spéciales de circulation et de remplacer en un point du circuit les gaz combinés, on peut préférer introduire le mélange gazeux à une extrémité du circuit à une pression plus élevée et lui faire traverser toute une série de chambres de réaction et d'appareils de condensation et d'absorption en nombre suffisant pour que la fraction de gaz combinés après avoir traversé ces appareils puisse être jugée négligeable et qu'il ne soit plus avantageux de la soumettre à nouveau à la réaction; ce système pourra être opportun quand la fraction de gaz combinés dans chaque chambre de réaction sera très élevée ou lorsque les gaz contiendront des impuretés susceptibles de s'accumuler sans se condenser et qu'il y aura lieu d'éliminer avant de soumettre à nouveau les gaz à la réaction.

La séparation à l'état de pureté des produits complexes obtenus dans certaines réactions peut s'effectuer par les procédés connus et en particulier par des distillations-fractionnées ou des rectifications continues sous pression normale ou réduite. Si les produits sont recueillis à l'état liquéfié et sous haute pression et que tout ou partie d'entre eux doive retourner à l'état gazeux, il pourra être avan-

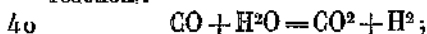
tageux d'utiliser pour la réfrigération le froid produit par la détente et l'évaporation.

Les alcools méthyliques ou autres, obtenus dans les opérations, et séparés ou non des autres produits, peuvent être déshydrogénés ou oxydés et transformés en aldéhydes et en acides par oxydation au moyen des procédés catalytiques habituels. Inversement les aldéhydes obtenues peuvent être raménées à l'état d'alcool par hydrogénation en circuit fermé sous pression élevée en soumettant le mélange d'aldéhyde et d'hydrogène à l'ensemble des opérations qui viennent d'être décrites.

Les gaz nécessaires à la réaction peuvent être facilement et économiquement obtenus :

a) Le méthane et les carbures d'hydrogène en utilisant les sources naturelles de ces gaz qui existent dans certains pays, en particulier dans les régions pétrolières, ou bien en utilisant les composés de ce genre qui forment une portion importante des gaz obtenus par la distillation de la houille ou du bois ou dans la décomposition par la chaleur (cracking) avec ou sans emploi de la catalyse des huiles ou essences minérales ou végétales, ou bien enfin par réaction catalytique de l'hydrogène sur l'oxyde de carbone, opération qui pourra avantageusement s'effectuer dans les appareils et par les procédés faisant l'objet de la présente invention ;

b) L'hydrogène par l'électrolyse de l'eau ou par l'action du fer chauffé sur la vapeur d'eau, ou en utilisant les quantités importantes de ce gaz contenues dans le gaz dit « gaz à l'eau » ou dans les gaz obtenus dans la distillation de la houille, ou encore par le traitement catalytique de l'oxyde de carbone du gaz à l'eau par la vapeur d'eau suivant la réaction :



c) L'oxygène par l'électrolyse de l'eau en même temps que l'hydrogène ou en le retirant de l'air par liquéfaction et distillation ;

d) L'oxyde de carbone en utilisant les quantités importantes de ce corps contenues dans le gaz dit « gaz à l'eau », dans le gaz dit « gaz pauvre » ou « gaz à l'air » ou dans les gaz obtenus dans la distillation de la houille ou du bois.

L'extraction de ces gaz peut être avantageusement combinée avec les opérations de même nature que comporte la fabrication de l'am-

moniaque synthétique et qui laissent disponibles pour les opérations faisant l'objet de la présente invention l'oxygène de l'air après qu'on en a retiré l'azote, l'oxyde de carbone du « gaz à l'eau » après qu'on en a retiré l'hydrogène, le méthane, les carbures lourds et l'oxyde de carbone des gaz de distillation de la houille après qu'on en a retiré l'hydrogène.

Tous les gaz nécessaires aux réactions susvisées pouvant être obtenus facilement avec la houille comme seule matière première, les frais d'extraction et de transformation étant d'autre part relativement faibles, les alcools ainsi obtenus peuvent être utilisés comme combustibles liquides et entrer en concurrence à ce point de vue avec les carbures d'hydrogène liquides naturels ; quant aux aldéhydes, ils peuvent être produits à un prix de revient si réduit que les industries qui les utilisent telles que celles des produits du genre « hake-lite » ou « néradol » ou « galalith » ne pourront manquer d'en recevoir un développement considérable.

RÉSUMÉ.

L'invention a pour objet :

1° Un procédé pour la production synthétique des alcools, des aldéhydes et des acides organiques consistant en substance à faire réagir entre eux les éléments de mélanges gazeux contenant des proportions de méthane ou autres carbures d'hydrogène, d'oxyde de carbone, d'hydrogène et d'oxygène capables de se combiner entre eux avec réduction de volume, en soumettant ces mélanges gazeux de façon continue et successivement à l'action d'agents catalytiques appropriés ou de l'électricité, puis à l'élimination des produits de la combinaison, en maintenant le mélange constamment sous une pression élevée (qui peut être de 5 kilos à 500 kilos par centimètre carré et au delà), en remplaçant au fur et à mesure la partie des gaz qui s'est combinée par un mélange frais des gaz destinés à remplacer ceux qui sont entrés en combinaison et ont été éliminés comme tels ;

2° Un mode d'exécution du procédé dans lequel on utilise la chaleur emportée par les gaz qui quittent la chambre de réaction pour réchauffer ceux qui y entrent ;

3° La séparation par réfrigération ou par

dissolution des produits de la combinaison des gaz non combinés, et l'élimination des premiers à l'état liquide ou solide;

4° La réfrigération à l'aide du froid produit par la détente et l'évaporation des produits liquéfiés ou dissous et éliminés comme tels;

5° L'utilisation, comme matières premières, dans le procédé défini en 1°, des carbures naturels ou des gaz de la distillation de la houille, et du bois ou des gaz provenant de la décomposition par la chaleur (cracking) des huiles et essences minérales et végétales ou obtenus par l'action de l'air ou de la vapeur d'eau sur la houille ou sur le coke ou des carbures synthétiques obtenus par l'action de l'hydrogène sur l'oxyde de carbone et en par-

ticulier des gaz résiduels de l'extraction de l'azote et de l'hydrogène des mélanges gazeux qui les contiennent en vue de la fabrication de l'ammoniaque synthétique;

6° L'hydrogénation des aldéhydes et la dés-hydrogénation et l'oxydation des alcools et des aldéhydes obtenus par le présent procédé pour la production des alcools, aldéhydes et acides correspondants;

7° Les alcools, aldéhydes et acides organiques ainsi que les produits dérivant de ces alcools, aldéhydes et acides obtenus selon le présent procédé.

G. PATART.

Par procuration :

Roux.