

BREVET D'INVENTION.

XIV. — Arts chimiques.

6. — DISTILLATION. — FILTRATION. — ÉPURATION DES LIQUIDES
ET DES GAZ.

N° 598.648

2608

Procédé pour la production simultanée, par synthèse, d'alcool méthyl-
lique et d'hydrocarbures liquides.

M. GEORGES PATART résidant en France (Seine).

Demandé le 7 février 1925, à 14^h 16^m, à Paris.

Délivré le 2 juin 1925. — Publié le 28 août 1925.

On sait que, si l'on soumet à l'action
d'agents catalytique appropriés, sous pression
et température élevées, des mélanges gazeux
composés d'oxyde de carbone, d'une part, et
5 d'hydrogène (ou d'hydrocarbures riches en
hydrogène), d'autre part, on peut obtenir,
par synthèse, des hydrocarbures ou des
dérivés oxygénés des hydrocarbures, tels
qu'alcools, aldéhydes, cétones, acides orga-
10 niques, etc. On n'obtient, par ce procédé,
des hydrocarbures liquides que si l'on incor-
pore, dans le mélange gazeux, une proportion
d'oxyde de carbone supérieure à la proportion
d'hydrogène mis en œuvre soit isolément soit
15 combiné à l'état d'hydrocarbure gazeux et,
dans ce cas, les composés oxygénés obtenus
simultanément forment un mélange des plus
complexes et dont il est impossible d'isoler
tous les éléments, à beaucoup près.

Au contraire, on obtient principalement
20 (et à l'exclusion de tout hydrocarbure) des
composés solubles dans l'eau, en particulier
de l'alcool méthylique pratiquement pur, si
l'on met en œuvre, en présence d'agents cata-
25 lytiques appropriés, des mélanges gazeux dans
lesquels l'hydrogène se trouve en quantité
prépondérante par rapport à l'oxyde de car-
bone, par exemple des mélanges renfermant
l'oxyde de carbone et l'hydrogène dans le
30 rapport de 1 à 2. Les hydrocarbures gazeux

saturés, riches en hydrogène, peuvent se
trouver en petites quantités dans le mélange
gazeux mais on a considéré jusqu'ici que les
hydrocarbures non saturés et les hydrocar-
bures aromatiques doivent être éliminés du
35 mélange gazeux avant qu'il soit soumis à la
catalyse (Voir, en particulier, le brevet fran-
çais n° 571.285 du 29 septembre 1923 —
page 1 — lignes 53 à 55).

Or, on a trouvé, par la présente invention, 40
ce fait surprenant que, si, dans un mélange
gazeux où l'hydrogène et l'oxyde de carbone
sont contenus dans le rapport de 2 à 1 et
même dans un rapport supérieur, on introduit
une proportion importante (de 10 % à 45
40 %) d'hydrocarbure non saturé (par
exemple d'éthylène) et, si le mélange gazeux,
ainsi additionné d'hydrocarbure, est soumis
à la catalyse sous pression dans les mêmes
conditions que le mélange exclusif d'hydro- 50
gène et d'oxyde de carbone (quand on se pro-
pose de ne produire que l'alcool méthylique
pur), on obtient, dans ces nouvelles condi-
tions, comme produit de condensation des
gaz ayant subi l'action de la catalyse, un 55
liquide qui se sépare de lui-même en deux
couches superposées, dont la supérieure est
constituée par un mélange d'hydrocarbures
liquides et la couche inférieure par de l'alcool
méthylique pratiquement pur, comme si deux 60

Prix du fascicule : 2 francs.

réactions s'étaient poursuivies latéralement, simultanément et indépendamment l'une de l'autre, l'une des réactions comportant la polymérisation (ou condensation) de l'éthylène à l'état d'hydrocarbure liquide tandis que la seconde réaction consisterait uniquement dans la formation exclusive d'alcool méthylique aux dépens de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène. On constate même que le rendement de chacune de ces deux réactions s'opérant simultanément sur le même catalyseur, à la même température, et sous pression partielle forcément réduite, est égal sinon supérieur à celui qu'on obtiendrait en réalisant chacune des deux réactions, indépendamment l'une de l'autre, dans les conditions spéciales respectivement les plus favorables à chacune d'elles et que la pureté des produits obtenus ainsi simultanément n'en est pas altérée.

On obtiendra généralement les résultats les plus intéressants en ce qui concerne le rendement total en fonctionnant dans les conditions (pression, température, agent catalytique, etc.) qui donnent le maximum de rendement et de pureté dans la production synthétique de l'alcool méthylique seul à partir d'un mélange gazeux exempt d'hydrocarbure; toutefois on pourra, dans certains cas, s'écarter de ces conditions pour obtenir un rendement particulier plus élevé ou une qualité déterminés des hydrocarbures liquides produits par la réaction. La pression de régime doit être aussi élevée et la température aussi basse que possible.

Le taux d'éthylène (ou de ses homologues) à introduire dans le mélange gazeux peut varier dans de vastes limites. En général il y aura intérêt à le maintenir entre 15% et 35%, le reste du mélange gazeux étant constitué par de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone dans des rapports pouvant varier entre 10 et 1,5 pour 1.

Exemple.— Faire passer, en circuit fermé, sous une pression de 150 à 250 atmosphères, un mélange gazeux contenant, en volume, 23 % d'éthylène, 22 % d'oxyde de carbone, 40,3 % d'hydrogène, 1,2 d'acide carbonique, 0,5 % d'oxygène et 4 % d'azote sur une masse de contact constituée par un chromate basique de zinc, aggloméré en grains et réduit préalablement dans la chambre de

réaction elle-même par un courant d'hydrogène pur ou par le mélange gazeux lui-même devant être mis en réaction. La température de la chambre de réaction est maintenue vers 300° C. Le mélange gazeux, refroidi dans une section spéciale du circuit, abandonne un liquide qui se sépare de lui-même en deux couches. La couche supérieure (qui forme environ le quart du liquide total) est constituée exclusivement d'un mélange d'hydrocarbures qui présente la fluorescence caractéristique de la plupart des pétroles, d'une densité de 0,735 à 15° C., et qui, simplement filtré, constitue, par lui seul, un excellent combustible pour moteurs à explosions, par exemple pour engins de voitures automobiles ou d'avions. La couche inférieure, d'une densité de 0,805 à 15° C., passe presque entièrement à la distillation entre 66° et 68° C. et est constituée par de l'alcool méthylique pratiquement pur, ne retenant en dissolution que des traces d'hydrocarbures et de très petites quantités d'aldéhydes ou d'alcools supérieurs qu'une seule distillation suffit à éliminer.

Même après plusieurs journées de fonctionnement continu, aucun dépôt de charbon ne se forme sur la masse catalytique ni dans la chambre de réaction.

Le mélange gazeux, circulant de façon continue sur l'agent catalytique, ne change pas notablement de composition en ce qui concerne l'éthylène, l'hydrogène et l'oxyde de carbone si l'on a soin de remplacer par du mélange de la composition initiale la fraction du mélange gazeux combinée et éliminée comme telle à l'état liquide. Il ne se forme que des quantités minimes de carbures gazeux saturés, constitués principalement par de l'éthane et qu'on élimine périodiquement en même temps que l'azote, quand celui-ci s'est accumulé dans le circuit au point qu'il devient nécessaire de l'évacuer.

Le procédé faisant l'objet de la présente invention fournit donc un moyen simple et pratique de production synthétique de liquides combustibles pour moteurs à combustion interne, par utilisation de l'éthylène contenu jusqu'au taux de 2 et 3 % dans les gaz de distillation de la houille. On peut d'ailleurs augmenter cette teneur en éthylène en mélangeant la houille avant de la distiller avec des huiles lourdes de pétroles ou des résidus

de la distillation de ces produits. On peut également utiliser comme source d'éthylène les gaz dégagés par le « cracking » des huiles lourdes de pétrole ou ceux qu'on obtient de la même façon avec ou sans catalyse à partir des huiles végétales ou de poissons. Au cas où, par suite de conditions économiques spéciales, l'alcool éthylique d'origine végétale se trouverait à bas prix par rapport aux gazolines, on pourrait avoir intérêt à produire spécialement l'éthylène par déshydratation catalytique de cet alcool et on réaliserait ainsi la transformation par voie catalytique de l'alcool éthylique en pétroles. L'éthylène employé dans le procédé suivant l'invention peut d'ailleurs être mélangé d'une certaine proportion d'autres gaz tels que l'azote, le méthane ou autres carbures saturés que l'on élimine périodiquement en même temps que l'azote s'accumulant dans le circuit.

RÉSUMÉ.

L'invention a pour objet :

- 1° Un procédé de production simultanée (par catalyse sous pression d'un système gazeux) d'hydrocarbures liquides et d'alcool méthylique sensiblement pur, pouvant être recueillis séparément par simple décantation, le procédé consistant essentiellement à faire agir sous pression et à température élevées, les agents catalytiques, connus comme réalisant la synthèse de l'alcool méthylique à partir des oxydes de carbone, sur des mélanges gazeux contenant (en même temps que l'hydrogène et l'oxyde de carbone) de l'éthylène ou ses homologues supérieurs gazeux.
- 2° Les hydrocarbures et l'alcool méthylique ainsi obtenus.

GEORGES PATART.