

BREVET D'INVENTION.

XIV. — Arts chimiques.

N° 593.650

1. — Produits chimiques.

Procédé pour l'utilisation du méthane.

2617

M. GEORGES PATART résidant en France (Seine).

Demandé le 7 février 1925, à 14^h 18^m, à Paris.

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

Le méthane, qui constitue le gaz hydro-carburé le plus commun, soit qu'on le trouve à l'état de gaz naturel s'échappant du sol dans les terrains carbonifères ou pétrolifères, soit qu'il forme la partie la plus importante (après l'hydrogène) des gaz de distillation de la houille, soit qu'il résulte de toute autre réaction chimique naturelle ou artificielle, n'a encore été utilisé industriellement que par combustion aussi complète que possible pour l'éclairage et le chauffage ou par chloruration.

On a bien indiqué sa transformation en alcool méthylique ou formaldéhyde par oxydation plus ou moins ménagée par l'action de l'oxygène moléculaire mais ce procédé n'a pas abouti jusqu'ici à des résultats industriels sous la forme où il a été proposé.

Or, on a trouvé, par la présente invention, un procédé indirect mais sûr pour réaliser avec le méthane une combinaison chimique de grande valeur. A cet effet, le méthane est d'abord brûlé incomplètement par un volume d'oxygène égal ou très légèrement supérieur à la moitié de son propre volume; on obtient ainsi la combustion incomplète représentée par l'équation :

(1) $\text{CH}_4 + 1/2 \text{O}_2 = \text{CO} + 2\text{H}_2 + 11,4$ calories
et le mélange ($\text{CO} + 2\text{H}_2$) ainsi obtenu est utilisé lui-même pour la production de l'alcool méthylique ou des composés oxygénés du carbone homologues par catalyse sous pression, suivant des procédés connus, selon des

réactions représentées par une équation de la forme :

(2) $n\text{CO} + 2n\text{H}_2 = \text{C}^n\text{H}^{2n+2}\text{O} + (n-1)\text{H}_2\text{O}$, 35
qui, pour $n=1$, fournit l'alcool méthylique, de sorte qu'on se trouve avoir réalisé, en deux stades, la réaction :

(3) $n\text{CH}_4 + n/2 \text{O}_2 = \text{C}^n\text{H}^{2n+2}\text{O} + (n-1)\text{H}_2\text{O}$
qui, pour $n=1$, donne $\text{CH}_4 + 1/2 \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{O}$ 40
(alcool méthylique) réaction dont il a été question précédemment mais qui ne peut être réalisée directement sans certaines difficultés pratiques des plus sérieuses.

Pour obtenir régulièrement la combustion incomplète du méthane suivant l'équation (2), certaines précautions spéciales sont à prendre, selon la présente invention; en particulier, il convient que cette combustion s'opère en présence d'une masse maintenue à très haute température (1000° C. environ) de façon à éviter que l'oxygène ne se combine de préférence à l'hydrogène pour donner de la vapeur d'eau avec dépôt de carbone ou que, d'autre part, le carbone ne s'oxyde à l'état d'acide carbonique plutôt que d'oxyde de carbone. Pour éviter ces deux inconvénients le moyen le plus pratique consiste à injecter le mélange des deux gaz (méthane et oxygène) dans les proportions précédemment indiquées, sur une masse incandescente qui pourra être constituée par une substance réfractaire quelconque mais qui sera, de préférence, formée d'un produit combustible solide tel que du

bois, du charbon de bois, de la houille mais plutôt de coke de houille. Les gaz traversent cette masse incandescente sur une épaisseur convenable (0,50 m. à 0,75 m. par exemple) et, de préférence, dans le sens horizontal, entre deux ouvertures placées symétriquement à la base d'un récipient, aussi volumineux qu'on voudra, dans lequel sera contenu le combustible, par exemple le coke. On recueillera ainsi, à l'ouverture de sortie des gaz, un produit gazeux répondant très sensiblement à la composition indiquée de deux volumes d'hydrogène pour un volume d'oxyde de carbone et porté à une température de 800 à 1000° C. environ; s'il y a un petit excès d'oxyde de carbone, il sera facile de le compenser, le cas échéant, par une addition correspondante d'hydrogène, provenant soit d'une autre source soit du traitement par tout procédé connu de tout ou partie du gaz primitivement obtenu. La chaleur dégagée par la combustion, même incomplète, du méthane suffira, en général, pour compenser les pertes de calorique et maintenir la masse (coke) à l'incandescence. C'est pour le cas où il n'en serait pas ainsi qu'il convient de constituer cette masse par un combustible car il suffit alors d'augmenter légèrement, en conséquence, dans le gaz insufflé, la proportion d'oxygène, quitte à accroître proportionnellement la proportion d'hydrogène d'appoint.

A ce point de vue, il sera avantageux de chauffer préalablement les gaz employés (méthane et oxygène) à la plus haute température possible, de préférence par échange de températures avec les gaz chauds sortant de l'appareil. On pourra, d'autre part, empêcher l'échauffement exagéré des tuyères d'injection du mélange de ces gaz par circulation d'eau autour de ces tuyères.

Le coke (ou le combustible employé pour constituer la masse incandescente) servira, en même temps, pour compenser, par combustion d'une fraction correspondante, les pertes de calorique qui pourraient se produire mais qui devront, si l'opération est bien conduite, être très faibles de sorte que la quantité de combustible ainsi consommé sera très minime.

Quant aux cendres ainsi engendrées par cette combustion, elles pourront soit être entraînées par le courant gazeux (et être retenues ensuite par des procédés connus) soit fondues direc-

tement dans l'appareil par une injection périodique d'un excès d'oxygène et retirées sous forme liquide par une tubulure convenablement placée à la base du récipient de combustible. Dans ce dernier cas, il conviendra de mélanger un peu de fondant suivant la composition des cendres du combustible employé.

Dans le cas où, comme cela se produit quelquefois dans la synthèse catalytique des alcools à haute température, il se formerait de nouvelles quantités de méthane au cours de l'opération de combinaison de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, ce méthane pourrait, après séparation par tous procédés connus (par exemple la liquéfaction partielle) être traité comme il a été dit précédemment pour reconstituer du mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone.

RÉSUMÉ.

L'invention a pour objet :

1° Un procédé d'utilisation du méthane par sa transformation en composé hydro-oxygéné de carbone, ce procédé étant essentiellement caractérisé par l'exécution de l'opération en deux stades distincts, le premier stade étant constitué par la combustion mélangée du méthane de manière à obtenir un mélange gazeux contenant approximativement deux molécules d'hydrogène pour une molécule d'oxyde de carbone et le second stade comportant la combinaison de ces deux gaz par tous procédés déjà connus (par exemple par catalyse sous pression) en produits hydro-oxygénés du carbone avec ou sans formation corrélatrice d'eau (par exemple en alcool méthylique);

2° L'emploi, pour assurer la combustion du méthane en oxyde de carbone et hydrogène, d'une masse incandescente sur laquelle on injecte le mélange de méthane et d'oxygène, cette masse étant constituée de préférence par un combustible solide, en particulier par du coke de houille, que les gaz traversent de préférence horizontalement sur une épaisseur convenable (de 0 m. 50 à 0 m. 75 par exemple);

3° La compensation des pertes de calorique par la combustion d'une fraction de la masse de combustible;

4° L'addition d'hydrogène provenant d'une

autre source ou obtenu à partir du mélange gazeux lui-même pour amener ce dernier à la composition voulue;

5° Tous dispositifs nécessaires pour élimi-

ner les cendres formées soit à l'état solide soit à l'état fondu; 5

6° Les composés hydro-oxygénés du carbone ainsi obtenus.

GEORGES PATART.