

2513

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 681.147

Procédé de fabrication de mélanges gazeux surtout pour synthèse d'alcool méthylique et équivalents.

M. GIULIO NATTA résidant en Italie.

Demandé le 7 février 1929, à 15^h 32^m, à Paris.

Délivré le 27 janvier 1930. — Publié le 9 mai 1930.

(Demande de brevet déposée en Italie le 11 février 1928. — Déclaration du déposant.)

Pour la synthèse de l'alcool méthylique et d'autres substances organiques qui se fait par action catalytique, et sous pression, il est nécessaire d'employer les mélanges gazeux à l'état aussi pur que possible pour obtenir de bons rendements et une circulation continue des masses gazeuses. On évite ainsi la condensation de gaz inefficaces et une dépense d'énergie pour leur compression et pour leur circulation. De plus, la durée des catalyseurs est ainsi prolongée.

Les procédés qui ont été appliqués jusqu'ici pour la fabrication de mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène et qui sont fondés sur l'emploi de gaz à l'eau et sur son enrichissement avec de l'hydrogène pouvant difficilement donner des mélanges très purs d'oxyde de carbone et d'hydrogène, si l'on n'a pas recours à des procédés de purification qui sont coûteux et compliqués. Dans la fabrication de gaz à l'eau, il est difficile de séparer complètement le gaz de la phase d'air du gaz de la phase de vapeur et il reste alors souillé par de l'azote. Ce gaz ne participe pas à la synthèse des substances organiques qui se trouvent sous pression et il s'accumule pendant l'opération dans les gaz mis en circulation qui doivent en conséquence être parfois évacués : ce qui interrompt l'opération.

L'enrichissement du gaz à l'eau avec de l'hydrogène pour obtenir un mélange contenant deux molécules, ou plus, d'hydrogène pour une molécule d'oxyde de carbone exige une grande production d'hydrogène en partant de gaz à l'eau lui-même ou en opérant par voie électrolytique. Ces procédés nécessitent une installation coûteuse et délicate et une grande dépense d'énergie électrique.

Le procédé faisant l'objet de l'invention donne facilement et sans emploi de catalyseur ou d'hydrogène électrolytique des mélanges purs d'oxyde de carbone et d'hydrogène dans la proportion requise pour la fabrication synthétique d'alcool méthylique.

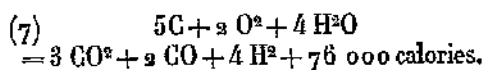
Dans la fabrication de gaz à l'eau, on faisant passer de l'oxygène pur et de la vapeur d'eau sur des charbons incandescents qui se trouvent dans des gazogènes spéciaux, il se produit les réactions suivantes :

- (1) $2C + O^2 = 2CO + 58.000$ calories.
- (2) $C + O^2 = CO^2 + 97.000$ calories.
- (3) $2CO + O^2 = 2CO^2 + 136.000$ calories.
- (4) $C + CO^2 = 2CO - 39.000$ calories.
- (5) $C + H^2O = CO + H^2 - 39.300$ calories.
- (6) $C + 2H^2O = CO^2 + 2H^2 - 39.600$ calories.

Les réactions aboutissant à la formation

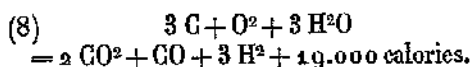
Prix du fascicule : 5 francs.

de CO exigent des températures plus élevées que celles par lesquelles est formé CO². Tous les procédés employés jusqu'à présent pour la fabrication de gaz à l'eau par oxygène exigent des températures élevées pour relever la proportion d'oxyde de carbone et fabriquer ainsi des gaz à puissance combustible supérieure. Dans ces cas, le gazogène permet une marche rapide, mais on est aux prises à des inconvénients résultant de la scorification des cendres et de l'attaque ou de la corrosion des parties réfractaires. Dans le procédé faisant l'objet de l'invention, on maintient artificiellement basses les températures du gazogène, de sorte qu'on produit généralement la réaction suivante :



La chaleur qui se développe est parfaitement suffisante pour maintenir la température du gazogène à la hauteur à laquelle se produit la réaction. Le mélange ainsi obtenu contient deux molécules d'hydrogène par molécule d'oxyde de carbone et, aussitôt après l'enlèvement de l'acide carbonique, il peut servir à la synthèse de l'alcool méthylique. L'élimination de l'acide carbonique s'opère aisément et sans grande dépense d'énergie, attendu que, pendant la compression des gaz avant leur envoi à la tour de synthèse, l'acide carbonique est dissous dans de l'eau pour récupérer l'énergie d'expansion de CO² dissous.

Lorsqu'on chauffe au préalable le mélange d'oxygène et de vapeur d'eau par la chaleur des gaz sortant du gazogène, on peut aussi obtenir la réaction suivante :



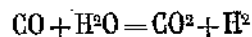
Après l'élimination de l'acide carbonique, on obtient ainsi un gaz qui est encore plus riche en hydrogène et qui peut être employé pour la synthèse d'hydrocarbures. Par suite de la vivacité à laquelle se produit la combustion avec de l'oxygène, il est très difficile de maintenir la température dans les limites de 700 à 750° C. entre lesquelles se produit la réaction indiquée ci-dessus en 7. Pour obtenir la réaction indiquée ci-dessus en 8,

il est indispensable de rester à des températures encore plus basses.

Le procédé faisant l'objet de l'invention permet de rester entre les susdites limites de température et d'obtenir un gaz correspondant aux réactions indiquées plus haut, attendu que la vitesse du gaz dans le gazogène est maintenue faible et que la concentration d'oxygène est diluée par excédent de vapeur d'eau. Pour pouvoir régler la température du gazogène dont dépend la composition du gaz, surtout en ce qui concerne le rapport (hydrogène : oxyde de carbone), on peut modifier la température des gaz entrant dans le gazogène, soit en les chauffant préalablement plus ou moins par la chaleur des gaz sortant, soit en refroidissant le gazogène lui-même, par afflux d'eau, au lieu de vapeur d'eau.

Tandis qu'à des températures de 900 à 1.000° C. on obtient un gaz qui contient de 4 à 8 % d'acide carbonique et plus de 65 % d'oxyde de carbone, il se forme dans les limites de températures de 700 à 750° C., en appliquant le procédé qui vient d'être décrit, un gaz qui contient 30 à 35 % de CO², peu près 20 % de CO et 40 à 45 % d'hydrogène. Ce mélange contient tout au plus de 1 à 1,5 % d'oxygène non combiné et il est pratiquement exempt d'azote dont des faibles traces pouvant éventuellement s'y trouver doivent être considérées soit comme composé chimique du coke, soit (quand on utilise du charbon de bois) comme des parties absorbées de l'air par le charbon. Ce procédé permet de tirer parti, pour la fabrication synthétique d'alcool et d'autres produits organiques de haute valeur, de l'oxygène qui forme un produit secondaire de la fabrication électrolytique d'hydrogène et qui la plupart du temps n'a pas été utilisé jusqu'ici.

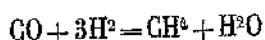
De plus, le procédé faisant l'objet de l'invention offre sur les autres procédés connus où se vérifie aussi que le gaz à l'eau ordinaire est enrichi par de l'hydrogène, ainsi qu'il ressort nettement de la réaction suivante :



le grand avantage de ne nécessiter ni appareils coûteux, ni grands frais d'exploitation, ni emploi de catalyseur. Il permet aussi d'obtenir du gaz plus pur, tandis que l'uti-

lisation de la chaleur dans le gazogène est meilleure, et l'oxyde de carbone obtenu, ainsi que l'hydrogène, sont produits dans la proportion voulue, mais en plus grand volume avec une bien moindre consommation de charbon

Ce procédé peut aussi être employé pour la production de méthane. En faisant fonctionner le gazogène à des températures plus basses (ne dépassant pas 700° C.) et en chauffant au préalable l'oxygène et la vapeur d'eau, on peut obtenir des mélanges gazeux qui contiennent trois volumes d'hydrogène par volume d'oxyde de carbone. De ce mélange, par la réaction catalytique connue :



on peut en éliminant l'acide carbonique obtenir du méthane de grande pureté. Pour activer la marche du gazogène et pour obtenir plus aisément une haute teneur d'hydrogène et d'acide carbonique, il est bon de ne pas faire fonctionner le gazogène à pression réduite et il peut être avantageux d'employer une pression supérieure à la pression ordinaire. On utilise une partie de la chaleur de réaction dans le gazogène lui-même comme travail de pression. En fait, on économise le travail qui serait nécessaire pour comprimer l'accroissement de volume subit par les gaz pendant la réaction dans le gazogène de la pression ordinaire jusqu'à celle du gazogène; de plus, une pression supérieure implique la formation d'acide carbonique, au lieu d'oxyde de carbone, car toutes les réactions aboutissant à la formation de CO² se produisent avec un petit changement de volume ou sans le moindre changement de volume, tandis que les réactions aboutissant à la formation de CO se produisent avec un fort accroissement de volume.

RÉSUMÉ :

I. Procédé de fabrication de mélanges gazeux d'oxyde de carbone, d'hydrogène et d'acide carbonique, qui contiennent au moins deux volumes d'hydrogène par volume d'oxyde de carbone, caractérisé en ce que, sur du charbon maintenu dans un gazogène convenable, on fait passer un mélange d'oxygène pur et de vapeur d'eau dont la proportion n'est pas supérieure à un volume d'oxygène pour deux volumes de vapeur d'eau, la température du gazogène ne dépassant pas 750° C.

II. Dans le procédé suivant I :

1° On opère à des températures qui restent au-dessous de 700° C. et on emploie un mélange préalablement chauffé d'oxygène et de vapeur d'eau contenant un volume d'oxygène pour trois volumes de vapeur d'eau;

2° Pour la fabrication de mélanges gazeux :

a. Surtout pour la production catalytique d'alcool méthylique et d'autres composés organiques oxygénés, on emploie des mélanges gazeux purifiés par acide carbonique;

b. Surtout pour la synthèse d'hydrocarbures et d'autres composés organiques oxygénés, on emploie des mélanges gazeux suivant 1°.

c. Composés d'oxyde de carbone et d'hydrogène, on introduit de l'oxygène et de la vapeur d'eau à pression supérieure à celle de l'atmosphère dans le gazogène,

d. Surtout pour la synthèse d'hydrocarbures, d'alcools et d'autres composés organiques oxygénés, on emploie des mélanges gazeux suivant a.

G. NATTA.

Per procurator :

Cabinet J. BOZNER-TRINOR.