

BREVET D'INVENTION.

XIV. — Arts chimiques.

4. — CORPS GRAS, BOUGIES, SAVONS, PARFUMERIE.

N° 594.121

2609

Procédé pour la production simultanée de méthanol et d'hydrocarbures liquides.

M. GEORGES PATART résidant en France (Seine).

Demandé le 23 février 1925, à 14^h 7^m, à Paris.

Délivré le 13 juin 1925. — Publié le 7 septembre 1925.

On a déjà signalé que, dans la production synthétique du méthanol et alcools homologues à partir de mélanges gazeux formés essentiellement d'oxydes de carbone et d'hydrogène, on peut admettre dans ces mélanges, sans inconvénients, des quantités relativement faibles d'hydrocarbures saturés (tels que le méthane) qui paraissent ne pas entrer en réaction et que, d'autre part, si on introduit artificiellement dans le mélange une proportion relativement importante d'éthylène, ce dernier se condense en un mélange d'hydrocarbures liquides, partiellement saturés, sans que la production de méthanol à partir des autres composants en paraisse troublée.

Or, on a trouvé, par la présente invention, que, si on soumet à l'action de la pression et des agents catalytiques connus comme provoquant la formation de méthanol par réduction des oxydes de carbone, des mélanges gazeux constitués, par parties sensiblement égales, d'une part, de gaz de distillation de la houille (ou d'autres combustibles), contenant à côté d'une importante proportion de méthane une proportion relativement faible d'éthylène et, d'autre part, de « gaz à l'eau » (mélange en parties approximativement égales d'oxyde de carbone et d'hydrogène), on obtient ainsi du méthanol qui tient en dissolution des quantités non négligeables d'hydrocarbures liquides

provenant de la condensation de l'éthylène et peut-être aussi, de l'entrée du méthane en réaction.

Si, par exemple, on mélange, par parties égales, du gaz d'éclairage de la ville de Paris, tel qu'il est livré à la consommation, et du « gaz à l'eau » industriel, on obtient un mélange gazeux dont la composition a été trouvée la suivante :

CO², 3 %; O², 0,6 %; C²H⁴, 1,4 %; CO, 40 %; H², 54 %; CH⁴, 8,9 %; N², 6 %.

Si on soumet ce mélange gazeux, pendant huit heures consécutives, par circulation en circuit fermé, sous une pression comprise entre 150 et 250 atmosphères, au passage sur une masse catalytique constituée d'un mélange d'oxyde de zinc et d'oxyde de chrome, obtenue par réduction après agglomération de chromate basique de zinc, maintenue à la température de 300 °C, en remplaçant périodiquement la fraction de gaz entrée en réaction par une fraction égale du mélange gazeux initial, on recueille, par condensation sous refroidissement, pression maintenue, un liquide homogène mais qui, étendu d'eau, se sépare en deux couches dont la supérieure, formée d'hydrocarbures, ne représente pas moins de 2,5 % environ du volume total, la couche inférieure étant du méthanol pratiquement pur étendu d'eau.

D'autre part, la composition finale du gaz en circulation a été trouvée la suivante :

CO₂, 1,2 %; O₂, 0,0 %; C²H₄, 2,2 %;
CO, 27,2 %; H₂, 16,7 %; CH₄, 27,3; N₂,
5 25,4 %.

Des variations relatives des taux du méthane et de l'azote (ce dernier pouvant être considéré comme inerte), il résulte que plus de 25 % du méthane sont entrés en réaction
10 pour fournir une partie de l'un ou l'autre des composés liquides obtenus de sorte qu'il en résulte une utilisation réelle et qui pourrait sans doute être accrue (par prolongation de l'opération sous une pression totale supé-
15 rieure), du méthane pour la production des composés liquides du carbone contenu dans l'un ou l'autre gaz mis en œuvre.

Bien plus, on a observé qu'en fin d'opération, au cours de la dernière heure de marche,
20 la production de méthanol se trouvait à peine réduite, alors que la pression partielle de l'hydrogène dans le mélange gazeux soumis à la catalyse n'était plus guère que de 34 atmosphères. Il en résulte qu'en opérant sous une
25 pression totale de 800 à 1000 atmosphères, on peut poursuivre l'opération avec un rendement suffisant jusqu'à ce que le taux d'hydrogène dans le mélange soit réduit à 4 ou
5 %.

30 Sur la découverte qui résulte des faits constatés qu'on vient d'exposer est basée la présente invention qui consiste essentiellement à soumettre à la synthèse sous pression, en présence de masses catalytiques connues
35 comme favorisant la production de méthanol par réduction des oxydes de carbone par l'hydrogène, des mélanges gazeux constitués exclusivement par des gaz de distillation de la houille de types courants (tels que le gaz
40 d'éclairage ou de fours à coke, n'ayant pas subi d'opérations de purification plus soignées que celle qui est d'usage normal pour le gaz d'éclairage de la ville de Paris) et de « gaz à l'eau » n'ayant qu'une épuration analogue. Ces
45 deux gaz sont mélangés en proportions sensiblement égales mais qui peuvent néanmoins varier suivant leur composition élémentaire de telle façon qu'en marche continue comme il a été dit plus haut le gaz résiduel contienne
50 au moins deux fois plus d'hydrogène que d'oxyde de carbone quand la pression partielle de l'hydrogène libre sera tombée à

33 atmosphères. La synthèse s'effectue sous une pression aussi élevée que possible et est poursuivie, par passages successifs sur l'agent
55 catalytique et condensation consécutive, jusqu'à ce que la production de liquide soit tombée à un taux qu'on juge insuffisant. A ce moment, le gaz résiduel est détendu avec production de froid, par un des procédés connus
60 de façon à provoquer la liquéfaction du méthane existant dans le gaz résiduel, les autres composants de ce gaz restant gazeux. Le méthane, séparément recueilli, est brûlé partiellement avec de l'oxygène sensiblement
65 pur comme il est indiqué dans la demande de brevet français déposée le 7 février 1925 pour « Procédé pour l'utilisation du méthane » et donne ainsi naissance à un mélange composé très approximativement de 3 volumes
70 d'hydrogène pour 2 volumes d'oxyde de carbone, mélange qui est ajouté au mélange gazeux initial pour y subir à nouveau l'opération de catalyse. Quant à la fraction du mélange gazeux résiduel non liquéfié, et qui se compose
75 presque exclusivement d'hydrogène, d'azote et d'oxyde de carbone, on peut en séparer, par des moyens connus, l'hydrogène qui est, lui aussi, ajouté au mélange gazeux réactionnel. Il est ainsi possible, après une
80 durée déterminée de fonctionnement continu de l'opération, de réduire très notablement — et même dans certains cas de supprimer — l'emploi, dans la préparation du mélange gazeux initial, du « gaz à l'eau » préparé spécialement et de ne travailler qu'avec du gaz
85 de houille.

Quant au produit liquide obtenu par condensation sous pression maintenue et qui est constitué de méthanol légèrement hydraté,
90 tenant en solution des hydrocarbures, il peut être employé tel quel au chauffage ou à la carburation ou bien l'hydrocarbure peut en être séparé par décantation après addition
95 d'eau et la solution aqueuse de méthanol, soumise à la distillation, fournit de l'alcool méthylique pur.

RÉSUMÉ.

L'invention a pour objet :

1° Un procédé de production simultanée
100 de méthanol et d'hydrocarbures liquides, ce procédé consistant essentiellement à soumettre, sous la pression la plus élevée pratiquement

réalisable, à l'action de masses catalytiques, un mélange, en parties sensiblement égales, de gaz de distillation de la houille de composition courante et de «gaz à l'eau» de composition normale;

2° Un mode d'exécution du procédé ci-dessus consistant à soumettre ce mélange gazeux, à plusieurs reprises et successivement, à la catalyse sous pression avec condensation partielle consécutive des produits entrés en réaction jusqu'à ce que le taux d'hydrogène non combiné restant dans le mélange soit réduit de telle façon que sa pression partielle ne soit que de 25 à 35 atmosphères pour une proportion d'oxyde de carbone moitié moindre;

3° Un mode d'exécution du procédé consistant à n'employer le «gaz à l'eau» que comme appoint temporaire qui peut être réduit à une très faible proportion ou même, dans certains cas, supprimé après un certain temps de marche et remplacé par le mélange d'oxygène et d'oxyde de carbone obtenu par combustion incomplète dans l'oxygène du méthane subsistant dans le gaz résiduel après qu'il a été soumis à des opérations répétées de catalyse comme il a été dit en 2° ci-dessus.

4° Le méthanol (ou autres alcools homologues) ainsi obtenus et les hydrocarbures liquides obtenus simultanément.

GEORGES PATART.