

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. XIV. — Cl. 1.

N° 606.381

Procédé pour la production de composés organiques.

1340

SOCIÉTÉ BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK résidant en Allemagne.

Demandé le 19 novembre 1925, à 13^h 24^m. à Paris.

Délivré le 8 mars 1926. — Publié le 12 juin 1926.

(3 demandes de brevet et de brevets additionnels déposées en Allemagne :
brevet, le 30 octobre 1924; brevets additionnels, le 29 juin 1925. — Déclaration du déposant.)

La production catalytique de composés organiques, notamment du méthanol et d'autres alcools, à partir de mélanges d'hydrogène et d'oxyde de carbone ou d'acide carbonique a été jusqu'à présent réalisée en général en prenant pour point de départ le gaz à l'eau, obtenu principalement aux dépens du coke, qui est un produit relativement cher.

Or, on a trouvé d'après la présente invention que les gaz bien meilleur marché qui proviennent de la distillation de la houille, tels que le gaz de four à coke et le gaz d'éclairage, se prêtent éminemment à la synthèse des composés organiques en question si l'on en élimine la majeure partie des hydrocarbures qu'ils renferment, avantageusement en les transformant en oxyde de carbone et en hydrogène. Les hydrocarbures lourds et incomplets seront de préférence séparés comme tels en totalité ou en partie, tandis que les autres hydrocarbures, notamment le méthane, seront soumis à chaud à l'action de l'oxygène ou de mélanges gazeux riches en oxygène dans des conditions telles qu'ils se transforment principalement en oxyde de carbone et en hydrogène. Cette transformation s'effectue avantageusement selon le procédé du brevet français n° 572.857 du 8 novembre 1925.

Les gaz ainsi produits renferment une pro-

portion suffisante d'hydrogène par rapport à l'oxyde de carbone par exemple pour la synthèse catalytique des alcools et n'exigent pas en général d'élimination spéciale de l'acide carbonique. Si le mélange gazeux renferme un excès notable d'hydrogène ou s'il contient des gaz ne prenant pas part à la réaction et qu'on veuille l'utiliser en le faisant circuler en cycle fermé, on se servira avantageusement du procédé du brevet français demandé le 12 octobre 1925 pour : Procédé pour la production de composés organiques oxygénés. On peut, surtout dans ce dernier cas, se contenter de transformer la plus grande partie du méthane en oxyde de carbone et en hydrogène. Il peut aussi être parfois avantageux de réaliser le rapport voulu de l'hydrogène à l'oxyde de carbone en ajoutant au mélange gazeux trop riche en hydrogène des gaz plus riches en oxyde de carbone, par exemple du gaz à l'eau et notamment du gaz à l'eau préparé par l'emploi d'oxygène ou de gaz riches en oxygène concurremment à la vapeur d'eau, un pareil gaz étant particulièrement riche en oxyde de carbone.

On peut utiliser, de même façon que les gaz provenant de la distillation de la houille, le gaz naturel ou d'autres mélanges de gaz ou de vapeurs renfermant des hydrocarbures, tels que par exemple le gaz à l'huile, les gaz

Prix du fascicule : 4 francs.

de cracking analogues, le gaz formé comme sous-produit lors de l'hydrogénation de la houille, etc. La réaction peut s'effectuer en l'absence ou en présence de catalyseurs, ces derniers pouvant être des corps solides, tels que par exemple du nickel précipité sur de la magnésie, des alliages de fer, etc., ou des substances liquides, telles que le fer ou les alliages de fer fondus, etc.

10 Le mélange gazeux obtenu se prête en général tel quel, par exemple lorsqu'il provient de gaz naturel, à la production de composés organiques. Dans le cas contraire, on peut l'enrichir soit en hydrogène, soit en oxyde de carbone, par exemple par transformation catalytique partielle de l'oxyde de carbone par la vapeur d'eau en hydrogène et en acide carbonique, ou bien par l'addition de gaz riches en oxyde de carbone tel que le gaz à l'eau, etc.

20 Quelle que soit la provenance des mélanges de gaz ou de vapeurs renfermant des hydrocarbures pris pour point de départ, il peut être avantageux dans certains cas de réaliser leur réaction avec l'oxygène en présence de vapeur d'eau ou d'acide carbonique ou des deux, notamment si les gaz ont été préalablement réchauffés assez fortement par régénération de chaleur ou de façon analogue. Si 30 le chauffage préalable est très intense, on peut même, dans le cas présent, renoncer complètement ou partiellement à l'addition d'oxygène.

Exemple 1. — Du gaz de four à coke, dont 35 on a retiré au moyen de charbon actif le benzène et la majeure partie de l'éthylène et qui consiste alors en 2 % CO_2 , 2 % C^2H^4 , 7 % CO , 52,5 % H_2 , 29,5 % CH_4 et 7 % N_2 , est mélangé avec de l'oxygène dans le rapport de 1 à 0,23 40 et partiellement brûlé catalytiquement vers environ 1000° en présence de nickel réparti sur de la magnésie. Le mélange gazeux formé consiste en 1,5 % CO_2 , 26 % CO , 64 % H_2 , 3,5 % CH_4 et 5 % N_2 . Ce mélange gazeux, 45 épuré de façon usuelle, circule en cycle fermé, vers 400° et sous environ 400 atmosphères de pression sur une masse de contact propre à la synthèse du méthanol. En refroidissant le gaz qui quitte la chambre de contact, on recueille des quantités abondantes de 50 méthanol. Une partie du gaz résiduel est éliminée de façon permanente de la circulation,

dans le rapport de 1240 m³ pour chaque 3500 m³ de gaz frais admis. Le gaz en circulation permanente renferme alors constamment 12,3 % d'oxyde de carbone et 58,9 % d'hydrogène avant le passage sur le catalyseur.

Exemple 2. — Un mélange gazeux préparé d'après l'exemple 1 à partir de gaz de four à coke est mélangé dans le rapport de 10 à 1 avec du gaz à l'eau produit en procédé continu par l'action d'oxygène et de vapeur d'eau sur du coke et possédant la composition 6,7 % CO_2 , 69,8 % CO , 22,5 % H_2 et 1 % N_2 . 65 Le gaz mixte ainsi obtenu qui consiste en 2,0 % CO_2 , 30 % CO , 60,2 % H_2 , 3,2 % CH_4 et 4,6 % N_2 est ensuite traité de la façon décrite à l'exemple 1.

Exemple 3. — Mélanger 100 mètres cubes 70 de gaz à l'huile composé de 3 % de CO_2 , 40 % C^2H^4 , 7 % CO , 15 % H_2 , 30 % C^2H^2 , 5 % N_2 avec 150 mètres cubes de vapeur d'eau et 40 mètres cubes d'oxygène et brûler partiellement ce mélange vers 900-1000° 75 en présence d'un catalyseur composé de 10 % de nickel et 90 % d'oxyde d'aluminium. Le mélange gazeux formé, d'un volume de 300 à 350 mètres cubes, consiste approximativement en 14 % de CO_2 , 28 % CO , 56 % H_2 , 80 1,6 % N_2 et 0,4 % CH_4 . Le gaz épuré de façon usuelle, est comprimé à une pression de 200 atmosphères et passé vers 400° sur un catalyseur propre à la synthèse de méthanol. Les gaz de la réaction passent ensuite, en 85 maintenant la pression, par un récipient refroidi, où des quantités abondantes de méthanol sont condensées.

RÉSUMÉ.

L'invention a pour objet :

1° Un procédé pour la production de composés organiques aux dépens de mélanges d'hydrogène et d'oxydes du carbone par catalyse sous pression, procédé consistant en substance à prendre pour point de départ les 95 gaz provenant de la distillation de la houille ou d'autres mélanges de gaz ou de vapeurs renfermant des hydrocarbures, par exemple le gaz naturel, le gaz à l'huile, le gaz de cracking ou d'autres analogues et de transformer 100 les hydrocarbures de ces mélanges gazeux, par l'action de l'oxygène ou de mélanges riches en oxygène, totalement ou partiellement en

oxyde de carbone et en hydrogène, de préférence après élimination totale ou partielle des hydrocarbures lourds et en présence de masses de contact contenant un composé métallique.

5 2° Des variantes du procédé défini sous 1°, consistant :

10 a) A ajouter aux gaz pris pour point de départ des mélanges riches en oxyde de carbone, tels que le gaz à l'eau, etc.;

b) A réaliser la réaction des mélanges de gaz ou de vapeurs renfermant des hydrocarbures avec l'oxygène en présence de vapeur d'eau ou d'acide carbonique ou de tous deux.

3° Un mode d'exécution du procédé défini sous b), applicable en cas de chauffage préalable suffisant des gaz et consistant à supprimer totalement ou partiellement l'addition d'oxygène.

4° Une variante consistant à opérer par circulation en cycle fermé selon le procédé du brevet français demandé le 12 octobre 1925 pour : Procédé pour la production de composés organiques oxygénés.

SOCIÉTÉ BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK.

Par procuration :

BLEZET.

Erratum au brevet n° 606.381.
La date du dépôt de la demande étant erronée, il faut substituer les lignes suivantes à celles qui sont
insérées dans le titre :

Demandé le 19 octobre 1925, à 13^h 24^m, à Paris.
Délivré le 8 mars 1926. — Publié le 12 juin 1926.