

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. XV. — Cl. 3.

N° 613.541

410

Procédé de traitement des gaz de la distillation de la houille.

Société anonyme : COMPAGNIE DE BÉTHUNE résidant en France (Pas-de-Calais).

Demandé le 27 juillet 1925, à 15^h 58^m, à Paris.

Délivré le 27 août 1926. — Publié le 19 novembre 1926.

[Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'art. 11, § 7 de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.]

On sait que les gaz de la distillation de la houille forment un mélange complexe de gaz divers parmi lesquels dominent principalement l'hydrogène, le méthane, l'oxyde de carbone, l'éthylène.

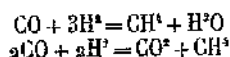
Pris isolément, chacun de ces gaz est un produit d'une certaine valeur, car à l'état pur, ou tout au moins à l'état très concentré, il devient une matière première intéressante à diverses synthèses chimiques; mais mélangés entre eux, comme ils le sont dans le gaz de la distillation du charbon, leur valeur en est très atténuée.

Toutefois parmi ces gaz, l'oxyde de carbone a été le plus réfractaire à toutes synthèses chimiques et sa transformation en alcool méthylique par exemple n'a pu trouver de réalisation que du jour où les hautes pressions sont tombées dans le domaine pratique. Il est connu, en effet, depuis longtemps que l'accroissement de pression a un effet utile toutes les fois que la réaction correspond à une diminution du nombre des molécules; cependant comme la réaction $\text{CO} + 2\text{H}^2 = \text{CH}^3\text{O}$ n'est pas la seule qui soit susceptible de se produire, il fallait trouver, en outre, pour sa réalisation un milieu convenable et surtout un catalyseur approprié. On sait que lorsque plusieurs réactions sont possibles, on peut les orienter quelquefois soit dans un sens, soit

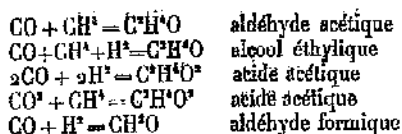
dans un autre à l'aide d'un catalyseur de nature chimique différente, toutes les autres conditions restant les mêmes. C'est ainsi qu'à la même température de 300° l'alcool isobutylique se dédouble en aldéhyde et hydrogène en présence de cuivre; en isobutylène et eau en présence d'alumine; en présence d'oxyde uraneux, l'action est intermédiaire et en même temps on obtient de l'aldéhyde et du carbure éthylénique. De même, le chlore réagit sur l'acétylène soit en donnant du carbone et de l'acide chlorhydrique avec un grand dégagement de chaleur tandis que, dans certaines conditions et avec un catalyseur approprié, il se produit du tétrachloréthane. Toute la chimie organique montre le rôle de sélection que sont capables de jouer les catalyseurs.

La Société « La Badische Anilin et Soda Fabrik » familiarisée la première avec les hautes pressions par sa synthèse de l'ammoniaque est arrivée la première à obtenir de l'alcool méthylique de synthèse aux dépens de l'oxyde de carbone (brevet français 468.427 du 13 février 1914; brevets allemands 249.787 du 8 mars 1913, n° 295.202 du 31 mai 1914; n° 295.203 du 23 juin 1914); mais, à cette époque, son catalyseur n'étant pas encore assez sélectionné, elle obtenait, en outre, un liquide complexe constitué par un mélange d'aldéhydes, de cétones,

d'alcool éthylique, d'hydrocarbures complexes dont la formation trouve facilement une explication par le fait, qu'à côté de l'alcool méthylique, il se produisait encore du méthane provenant des réactions :



lequel méthane réagissait à son tour, et sous l'effet de la pression, sur les gaz constituants CO et H² et aussi sur CO² pour produire des aldéhydes, des acides, de l'alcool éthylique, etc. Du même coup, cette Société réalisait pratiquement les diverses équations suivantes :



etc.

Plus tard seulement cette Société en sélectionnant rigoureusement les divers catalyseurs arriva, en supprimant tout emploi de fer, à éviter la formation de méthane et à fabriquer industriellement de l'alcool méthylique avec des rendements convenables.

C'est d'ailleurs par le même processus que M. Claude réalisa incidemment la synthèse de l'alcool méthylique en même temps que celle de l'ammoniaque et, depuis que son procédé fonctionne, on trouve dans l'eau sortant du tube purificateur (lequel est destiné à détruire l'oxyde de carbone contenu dans le mélange N + H²) de notables proportions d'alcool méthylique et d'alcools supérieurs; mais là encore le catalyseur n'est pas suffisamment sélectionné, car une grande partie de l'oxyde de carbone se transforme en méthane.

Dans le même ordre d'idées, on peut encore signaler les travaux de Fischer lequel, avec un catalyseur constitué par du fer imprégné de carbonate de potasse, transforme un mélange de CO + H² en un liquide très complexe constitué par des alcools, des cétones, des acides, des aldéhydes, des huiles, etc.; les brevets de G. Patard; les travaux de la Société nationale de Recherches.

En résumé, les essais d'hydrogénation de l'oxyde de carbone sous pression ont montré qu'un mélange d'oxyde de carbone, d'hydro-

gène et aussi de méthane fortement comprimé, en passant sur un catalyseur convenable et à une température déterminée, était susceptible de donner des produits liquides constitués par de l'alcool méthylique, de l'alcool éthylique, des alcools supérieurs, des aldéhydes, des hydrocarbures, etc.; les proportions respectives de ces divers produits étant plus ou moins élevées suivant la nature du catalyseur, les proportions initiales des gaz réagissant; en un mot, suivant les conditions de l'expérience.

Ce sont ces conditions d'expérience qui forment la caractéristique des nombreux brevets pris jusqu'à ce jour sur une question aussi vaste.

Le présent procédé a pour but la préparation de produits organiques liquides à partir des gaz de la distillation de la houille, soit de composition normale; soit même après dés- hydrogénation plus ou moins partielle; en un mot, de gaz constitués par du méthane, de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone en proportions quelconques; un tel mélange constituant une matière première abondante. Le procédé se caractérise par le fait que les gaz, après avoir été soumis à un craking sous pression sur un premier catalyseur à une température plus ou moins élevée, sont, après refroidissement et élimination des produits formés, envoyés sur un deuxième catalyseur, de nature chimique différente du premier et jouant le rôle d'agent de polymérisation ou de condensation.

On a constaté en effet que si on fait passer un mélange gazeux de la composition précédemment indiquée, sous une pression quelconque (de 400 atm. par exemple) et à une température comprise entre 400 et 600°, sur de l'oxyde de fer Fe²O³ contenu dans un tube 1 il se sépare d'abord, après refroidissement, dans le séparateur 2, un liquide aqueux alcoolique plus ou moins acide; la condensation des produits aqueux ayant été faite sous pression, tous les produits plus ou moins volatils carburant le gaz résiduel se sont déposés presque en totalité; toutefois le gaz ainsi craqué a subi une modification telle que si on le fait passer ensuite sur un autre catalyseur, de nature différente (agent de condensation par exemple contenu dans un deuxième tube 3), il se sépare de nouveau dans le

séparateur 4 des quantités importantes de produits liquides organiques non miscibles à l'eau bouillant en majeure partie avant 100°; le passage des gaz résiduels, après le premier craking sous pression, peut se faire sur le deuxième catalyseur, soit sous pression, soit à la pression atmosphérique.

Pour le moment le mécanisme des réactions conduisant aux carbures d'hydrogène qui se sont formés au contact du deuxième catalyseur n'est pas encore expliqué; le fait qu'ils se sont déposés dans le séparateur 2 indique leur formation dans le tube 3 aux dépens d'une transformation préliminaire des constituants gazeux au contact du premier catalyseur.

La composition initiale des gaz peut varier dans de très larges limites; la température à laquelle le craking initial a lieu est comprise entre 300 et 600°, celle de la deuxième catalyse entre 100 et 400°; ces chiffres toutefois ne sont pas limitatifs.

La réalisation du présent procédé peut être faite d'une façon quelconque, soit que les deux catalyseurs soient séparés dans deux tubes ou même contenus dans un seul tube, soit que les gaz réagissant successivement ou en même temps sur les deux agents de cata-

lyse et de condensation, soit que l'on recueille alors successivement ou séparément les deux groupes de produits aqueux et huileux qui se forment et, cela, selon les températures de régime des deux agents de la réaction.

L'agent de craking indiqué est constitué principalement par un oxyde métallique tel que le Fe^3O_4 , l'agent de condensation par du charbon activé mais il peut être également trouvé d'autres catalyseurs sans pour cela que le principe de l'invention en soit atténué.

RÉSUMÉ.

Procédé de traitement des gaz de la distillation de la houille ou de gaz constitué par un mélange d'hydrogène, de méthane et d'oxyde de carbone en proportions quelconques, en vue d'obtenir des alcools et des carbures d'hydrogènes liquides, consistant à soumettre ces gaz successivement à l'action de deux catalyseurs différents sous pression et à une température comprise entre 100 et 600°, le premier catalyseur étant constitué par un oxyde métallique, et le deuxième par un agent de polymérisation ou de condensation.

Société anonyme : COMPAGNIE DE BÉTHUNE.

Par procuration :
Henri EXZON.

N° 613.541

Société Anonyme :
Compagnie de Béthune

Pl. unique

