

OFFICE NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

XIV. — Arts chimiques.

1. — Produits chimiques.

N° 521.054

637

Procédé pour la préparation de méthane.

Société : FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRUNING résidant en Allemagne.

Demandé le 24 juillet 1920, à 15<sup>h</sup> 15<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 25 février 1921. — Publié le 6 juillet 1921.

(3 demandes de brevets déposées en Allemagne les 28 juin, 1<sup>er</sup> juillet 1919 et 15 avril 1920. — Déclaration du déposant.)

On sait que l'oxyde de carbone peut être réduit en méthane au moyen de l'hydrogène et en présence d'un catalyseur, tel que le palladium, le nickel ou le cobalt, à une température appropriée. Des études assidues faites sur cette réaction (voir par exemple le brevet allemand n° 183.412 du 14 mai 1905 et Erdman : le procédé à gaz d'après Cudford, *Journal für Gasbeleuchtung*, année 1911, page 737, seconde colonne, dernier alinéa) ont démontré qu'en employant seulement la quantité théoriquement nécessaire d'hydrogène, une partie de l'oxyde de carbone se décompose avec séparation de carbone et formation de gaz carbonique, et que cet incident désavantageux ne peut être évité qu'en employant au moins 5 volumes d'hydrogène. De cette manière on n'obtient cependant qu'un mélange de gaz contenant du méthane et de l'hydrogène en proportion de 1 : 2.

Au cours de leurs expériences pour utiliser l'excès d'hydrogène en vue d'enrichir le méthane, les demandeurs ont trouvé qu'en conduisant de nouveau le mélange ayant subi la réaction et obtenu suivant le procédé connu, à travers des fours à réaction après avoir, avant son entrée dans ces derniers, introduit chaque fois de l'oxyde de carbone en une quantité n'excédant pas 1/5 du volume d'hydrogène encore présent, on peut arriver à une

augmentation de la teneur en méthane jusqu'à une proportion approximative : méthane : hydrogène = 3 : 1. Un traitement subséquent par de l'oxyde de carbone fraîchement introduit n'a aucun effet pratique. Cependant, en enlevant avant chaque catalyse renouvelée la vapeur d'eau du mélange, la teneur en hydrogène peut être réduite à un volume très petit. En même temps, en éliminant ainsi la vapeur d'eau, on obtient encore l'avantage de diminuer le volume et en conséquence aussi d'amoin- 40 d'indrir l'espace de réaction nécessaire au traitement ultérieur.

En pratique, on opère suivant le présent procédé par exemple comme suit : 45

On conduit un courant constant d'eau à environ 300° C. à travers un certain nombre (par exemple huit) de fours (ou fourneaux) à contact qui sont montés l'un après l'autre et chargés de pierres poncees nickelées rendues actives de la manière usuelle, et qui sont reliés entre eux par un dispositif réfrigérant efficace pour séparer la vapeur d'eau. Devant chaque four à contact, on monte un tuyau pour conduire l'oxyde de carbone et un appareil à mesurer par lesquels ce gaz passe en quantité ne dépassant jamais 1/5 de la quantité d'hydrogène entrant dans le fourneau respectif. Afin de pouvoir contrôler facilement l'opération, il est avantageux d'introduire dans 50 60

Prix du fascicule : 1 franc.

les premiers fours la même quantité d'oxyde de carbone et de la diminuer dans les derniers fours.

On va indiquer ci-après un exemple du mode de travail :

100 litres d'hydrogène par minute entrent constamment dans le premier four et pendant la même période on introduit dans chacun des six premiers fours 5 litres d'oxyde de carbone.

Ainsi la quantité d'hydrogène diminue dans chacun des fours consécutifs comme suit :

Four N° :	1	2	3	4	5	6	7	8	résidu
Litres H <sup>2</sup> :	100	85	70	55	40	25	10	4	1,6
Litres CO :	5	5	5	5	5	5	2	0,8	

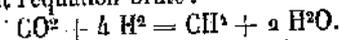
Par conséquent, si l'on introduit dans chacun des fours 1 à 6, 5 litres d'oxyde de carbone, la quantité d'hydrogène employée à l'origine diminue dans chaque four de  $3 \times 5 = 15$  litres correspondant à l'équation :  $\text{CO} + 3\text{H}^2 = \text{CH}^4 + \text{H}^2\text{O}$ .

Dans le four n° 7 n'entrent alors que 10 litres d'hydrogène; cette quantité ne suffit plus à la réduction de 5 litres d'oxyde de carbone sans qu'une partie en soit décomposée. Pour cette raison, on n'introduit que 2 litres d'oxyde de carbone dans le four n° 7 et que 0,8 litre dans le four n° 8, c'est-à-dire  $1/5$  de la quantité présente d'hydrogène. De cette manière, 32,8 litres de méthane et 1,6 litres d'hydrogène sortent du four n° 8 par minute, ce qui correspond à un pourcentage de 95,4% de méthane et de 4,6% d'hydrogène. Il va sans dire que l'introduction de quantités de plus en plus décroissantes peut encore être continuée. Le dernier reste d'hydrogène peut être enlevé facilement de n'importe quelle autre manière, soit par exemple on faisant passer le gaz sur de l'oxyde de cuivre chauffé, soit à l'aide de températures basses en séparant le méthane.

Au lieu de l'hydrogène pur, on peut se servir aussi du gaz d'éclairage purifié qui contient à peu près 30% de méthane, 10% d'oxyde de carbone et 50% d'hydrogène. L'oxyde de carbone peut aussi être remplacé par du gaz à l'eau purifié qui est constitué approximativement par des parties égales d'oxyde de carbone et d'hydrogène.

Il se présente certaines difficultés pour maintenir strictement la proportion prescrite de gaz, surtout dans les dernières phases où il s'agit toujours de quantités plus petites de gaz, ce qui nécessite un contrôle sévère et continu de la marche de la réaction. Or, les demandeurs ont trouvé qu'on peut éviter ces difficultés en se servant, pour convertir l'hydrogène encore présent, en méthane, de l'acide carbonique à la place de l'oxyde de carbone quand le mélange de la réaction s'est déjà enrichi en méthane dans une certaine mesure. L'emploi d'un excès d'acide carbonique ne gêne pas la réaction car, la réaction terminée, on peut facilement enlever l'excès, par exemple par absorption au moyen d'hydrate de chaux.

La transformation de l'hydrogène en méthane par l'action de l'acide carbonique a lieu suivant l'équation brute :



Les demandeurs ont trouvé qu'une élimination périodique de la vapeur d'eau avance la réaction tout aussi bien en employant de l'acide carbonique qu'en employant de l'oxyde de carbone.

Suivant l'équation, un volume d'acide carbonique équivalant à  $1/4$  du volume d'hydrogène présent est requis, mais en pratique on peut employer un certain excès. Comme mentionné ci-dessus, le résidu d'hydrogène peut être enlevé d'après n'importe quelle méthode.

Dans ce cas aussi on peut employer pour la réaction, au lieu des composants purs, les gaz industriels, tels que le gaz d'éclairage et le gaz à l'eau.

On procède par exemple comme suit :

Du gaz à l'eau dans lequel par introduction d'hydrogène on a effectué la proportion : oxyde de carbone : hydrogène = 1 : 5 est conduit à environ 290° C. sur un contact de nickel préparé de manière usuelle, et la teneur en méthane est augmentée en ajoutant de l'oxyde de carbone dans des fours ultérieurs ou suivants tout en éliminant périodiquement la vapeur d'eau et restituant la proportion requise de l'oxyde de carbone à l'hydrogène. En un point quelconque du système de fours à contact, on introduit ensuite, au lieu d'une nouvelle quantité d'oxyde de carbone, une quantité d'acide carbonique qui dépasse d'un quart la quantité encore présente d'hydrogène. Le mé-

lange est ensuite exposé dans les fours suivants à une température d'environ 320° C., tandis qu'entre les fours, la vapeur d'eau est éliminée en refroidissant ou de n'importe 5 quelle autre façon. L'excès d'acide carbonique peut être enlevé par absorption au moyen de chaux hydratée, etc., et le résidu de l'hydrogène par exemple en le conduisant sur de l'oxyde de cuivre chauffé.

10 Le gaz d'éclairage peut être employé d'une manière analogue après l'avoir préalablement libéré des hydrocarbures lourds et des substances empêchant la catalyse, tout en ayant égard à la composition du gaz d'éclairage qui 15 est généralement à peu près : 30 % de méthane, 10 % d'oxyde de carbone et 50% d'hydrogène.

A cause de la réaction très exothermique entre l'oxyde de carbone et l'hydrogène, la 20 régulation de la température n'est pas simple; elle exige, si on l'effectue par refroidissement extérieur, des dispositifs très efficaces. Or, les demandeurs ont trouvé qu'on peut avantageusement régler la température, complètement ou partiellement, en ayant soin de diluer suffisamment les gaz de la réaction au 25 moyen de gaz ne participant pas au procédé. Dans les dernières phases du procédé décrit plus haut, c'est-à-dire dans la réaction ayant 30 lieu dans les derniers fours, les gaz ont déjà été sensiblement dilués par le méthane complètement formé: mais au besoin on peut dans ce cas régler encore mieux la réaction par dilution ultérieure. Dans les phases antérieures 35 du procédé, il y a un plus grand besoin d'avoir égard au développement de la chaleur par des précautions spéciales de dilution. Celles-ci peuvent être de deux natures : l'addition de gaz qui sont indifférents au procédé 40 (avantageusement du méthane pur ou d'un haut pourcentage), ou l'addition d'une quantité d'oxyde de carbone inférieure à la quantité indiquée par la proportion oxyde de carbone : hydrogène = 1 : 5. Dans le dernier 45 cas, la dilution s'effectue par les gaz qui sont contenus dans le mélange de la réaction, c'est-à-dire dans la première phase de la réaction, essentiellement par de l'hydrogène qui, pendant le progrès de la réaction, est rem- 50 placé en quantités toujours croissantes par le méthane.

La dilution des gaz de la réaction par le

méthane permet d'exécuter le procédé dans un seul four. Ainsi les demandeurs ont trouvé qu'on peut exécuter le procédé aussi dans un seul four en faisant circuler à plusieurs reprises le mélange soumis à la réaction dans le même four à contact. En travaillant ainsi, l'élimination de l'eau présente se fait toujours après le four à contact, tandis que l'oxyde de carbone est introduit avant que le mélange rentre dans la zone de contact en quantité ne dépassant pas 1/5 de l'hydrogène contenu dans le mélange. On peut aussi dans ce cas régler la température de la manière décrite plus haut en diluant convenablement les gaz entrant en réaction. Ce procédé peut être exécuté d'une manière continue en introduisant dans un mélange de gaz, dilué avec du méthane, et que l'on fait circuler comme indiqué 5 plus haut, avant qu'il entre dans la zone de contact, non seulement la quantité d'oxyde de carbone correspondant à l'hydrogène contenu dans le mélange, mais aussi de nouvelles quantités d'oxyde de carbone et d'hydrogène en proportion d'environ 1 : 5 dans le 7 mélange. On peut ensuite extraire continuellement après le four à contact, la quantité de méthane à haute concentration correspondant à l'augmentation du volume total. Pour que 8 la composition du méthane ainsi produit soit uniforme, on doit prendre les quantités de la totalité de l'oxyde de carbone et d'hydrogène à introduire continuellement avant le four à contact, en proportion qui correspond à la 8 portion théoriquement nécessaire à la réaction de 1 : 3, tout en ajoutant un nouveau petit excès complémentaire d'hydrogène correspondant à la quantité très petite d'hydrogène que l'on retire continuellement avec le méthane après le four à contact. En employant 9 une quantité relativement grande de méthane servant de diluant, on peut à volonté produire du méthane de tout pourcentage désiré duquel on peut, au besoin, enlever le dernier reste 1 d'hydrogène d'une manière connue quelconque.

Si l'on élimine par refroidissement l'eau produite par la réaction, on peut avantageusement utiliser la chaleur enlevée pour chauffer 1 préalablement les gaz à réintroduire dans la réaction.

RÉSUMÉ.

Cette invention comprend :

- 1° Un procédé pour préparer du méthane pur ou d'un haut pourcentage au moyen d'oxyde de carbone et d'hydrogène, procédé consistant à faire passer le mélange — obtenu de la manière connue en conduisant de l'oxyde de carbone et un excès d'hydrogène sur des corps catalyseurs chauffés — par une série de fours à contact sur des corps de contact chauffés, et cela après avoir chaque fois éliminé la vapeur d'eau et introduit de l'oxyde de carbone en quantité ne dépassant pas environ  $\frac{1}{5}$  de l'hydrogène présent, et à enlever ensuite, au besoin, le résidu de l'hydrogène d'une manière connue quelconque.
- 2° Une modification du procédé spécifié sous 1°, consistant à transformer, après avoir obtenu une haute concentration du méthane, l'excès d'hydrogène en méthane en ajoutant au mélange une quantité d'acide carbonique, correspondant au minimum à  $\frac{1}{4}$  de la teneur en hydrogène, et en le conduisant sur des corps de contact chauffés, tout en éliminant périodiquement la vapeur d'eau, après quoi on enlève, au besoin, le résidu de l'hydrogène et l'excès d'acide carbonique d'après les méthodes connues.
- 3° Une variante du procédé spécifié sous 1°, consistant à régler la température de la réaction, partiellement ou complètement, en

diluant le mélange avec des gaz qui sont indifférents au procédé.

4° Un mode d'exécution du procédé spécifié sous 3°, consistant à employer le méthane comme diluant.

5° Un autre mode d'exécution du procédé spécifié sous 3°, consistant à effectuer le degré nécessaire de dilution en réduisant la quantité d'oxyde de carbone introduit.

6° Une variante d'exécution des procédés spécifiés sous 1°, 3° et 4° consistant à réintroduire le mélange à plusieurs reprises dans le même four à contact au lieu de l'introduire dans une série de fours à contact, tandis que l'eau est séparée et la quantité nécessaire d'oxyde de carbone et, au besoin, d'hydrogène, est introduite pendant chaque circulation.

7° Un mode d'exécution du procédé spécifié sous 6°, consistant à employer en proportion approximative de 1 : 3, la quantité d'oxyde de carbone et d'hydrogène, à introduire chaque fois de nouveau avant l'entrée dans le four à contact.

8° Les produits obtenus d'après les procédés spécifiés sous 1°-7° et leur application dans l'industrie.

Société : FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS  
& BRUNING.  
Par procuration :  
ARMBREAU jeune.