

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 641.580

470

Perfectionnements relatifs à l'obtention et à la récupération de l'oxyde de méthyle.

Société : DELCO-LIGHT COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 27 septembre 1927, à 16<sup>h</sup> 35<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 21 avril 1928. — Publié le 7 août 1928.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 28 septembre 1926. — Déclaration du déposant.)

La présente invention a pour objet la fabrication et la récupération de l'oxyde de méthyle.

L'un des buts de l'invention est la fabrication à bon marché de l'oxyde de méthyle.

Un autre but de l'invention est la fabrication de l'oxyde de méthyle par un procédé à une seule phase.

L'invention a aussi pour objet de récupérer ou de séparer l'oxyde de méthyle facilement et à bon marché, d'un mélange de corps.

D'autres buts de l'invention résulteront de la description suivante et des dessins annexés, qui montrent, à titre d'exemple, un mode de réalisation de l'invention.

La figure unique du dessin montre une forme d'appareil convenant au procédé suivant l'invention.

L'oxyde de méthyle peut être obtenu à très bon marché en faisant passer, sur un catalyseur convenable à des pressions et températures déterminées, des matières appropriées contenant du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène. On doit employer préférentiellement, comme matières premières, de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène. Un catalyseur très efficace consiste en un mélange de deux catalyseurs distincts, qu'on appellera catalyseur A et catalyseur B. Le premier de

ceux-ci (A) doit être un catalyseur d'hydrogénation ne favorisant pas la formation de méthane. Il existe diverses substances ou mélanges de corps pouvant donner des résultats satisfaisants, parmi lesquels on peut mentionner l'oxyde de zinc et les sels réduits de cuivre ou de chrome. Le second catalyseur (B) est un catalyseur déshydratant comme, par exemple, l'oxyde d'aluminium préparé par déshydratation partielle de l'oxyde d'aluminium hydraté à une température d'environ 300° C. ou bien de l'oxyde de titane, de l'oxyde de thorium ou encore un gel de silice partiellement déshydratés. L'oxyde de carbone et d'hydrogène doivent être amenés au contact du catalyseur d'hydrogénation à la température d'environ 500° C. et sous une pression de l'ordre de 125 atmosphères et plus et doivent être amenés en contact avec le catalyseur déshydratant à une température d'environ 300° C. et à une pression égale ou supérieure à 25 atmosphères.

Le procédé peut être conduit de la manière suivante :

Le four est chargé ou garni avec le catalyseur. On peut disposer le catalyseur d'hydrogénation dans la partie avant du four et le catalyseur déshydratant dans la

partie arrière 12. On chauffe alors le four à haute température, c'est-à-dire à 300° C. ou davantage. Il est préférable de chauffer la partie avant à une température plus élevée que celle de la partie arrière, jusqu'à 500° C. par exemple. On peut réaliser ceci en pratique en chauffant simplement la partie avant à 500° C. au moyen d'une source convenable de chaleur, schématiquement représentée par un brûleur 13.

L'oxyde de carbone et l'hydrogène circulent à travers le four 14 à haute pression, et dans la proportion de deux parties et plus d'hydrogène pour une partie d'oxyde de carbone. A ce moment on peut utiliser une pression de 150 atmosphères qui convient très bien.

On obtient de l'oxyde de méthyle et de l'eau comme résultat de l'action catalytique. Ces produits s'évacuent en 16. La réaction se produisant à l'intérieur du four est la suivante :



Il est indispensable que l'opération se fasse en l'absence de fer, car il se formerait autrement de grandes quantités de méthane. Le four 10 est ordinairement construit en acier de manière à résister aux pressions de régime, mais il est garni intérieurement en matière neutre convenable 15, qui empêche les gaz d'entrer en contact avec le fer.

L'oxyde de méthyle est soluble dans l'eau en grande quantité à haute pression, mais il n'est que peu soluble à basse pression. On peut en conséquence séparer l'oxyde de méthyle du mélange obtenu de la manière suivante :

Le mélange évacué du four en 16 est amené à circuler dans un condenseur 17 où il se refroidit. La pression est maintenue à 25 atmosphères environ. L'eau se condense et l'oxyde de méthyle se dissout dans cette eau. Si on s'apercevait que pour une pression opératoire déterminée tout l'oxyde de méthyle ne se dissolvait pas dans l'eau formée par la réaction, on pourrait ajouter un complément d'eau, par exemple au moyen d'un injecteur 18. L'oxyde de méthyle peut être séparé de la solution résultant en faisant passer la solution dans un réservoir 19 où la pression est réduite et où l'oxyde de méthyle se dégage sous la forme gazeuse. Le gaz peut

alors être extrait par pompage en 20 et utilisé ou emmagasiné de manière convenable.

En pratique les catalyseurs A et B n'ont pas besoin d'être placés dans le four comme indiqué ci-dessus. Au lieu d'être séparés en deux catalyseurs distincts, les deux corps peuvent être mélangés intimement de manière à former pratiquement une substance unique, ou bien encore on peut les mélanger grossièrement et disposer le mélange sur toute la longueur du four. Même en faisant un tel mélange, il est préférable de chauffer la partie avant du four à 500° C. environ et la partie arrière à 300° C. environ.

Bien qu'une pression de 125 atmosphères et davantage doit être de préférence employée à la partie avant du four, il n'est pas nécessaire que la pression soit maintenue à cette valeur sur toute la longueur du four. Elle peut descendre jusqu'à 25 atmosphères à l'arrière du four et donner cependant des résultats satisfaisants. Dans le cas où l'on désire opérer sous cette pression, la forme du four et ou la disposition des catalyseurs peuvent être telles qu'elles opposent une résistance considérable au passage du gaz. Ceci réduira donc la pression régnant à l'arrière du four.

On peut même se dispenser d'utiliser le catalyseur A et charger le four entièrement avec le catalyseur B, en faisant alors usage d'alcool méthylique comme matière première au lieu d'oxyde de carbone et d'hydrogène. Dans ce cas, la pression à travers tout le four peut être, par exemple, de l'ordre de 25 atmosphères, mais on doit de préférence faire usage d'une pression plus élevée, telle que 100 atmosphères car le catalyseur est plus efficace à haute pression qu'à basse pression et le rendement du procédé est plus élevé dans le premier que dans le second cas. La température est alors d'environ 300° C.

On peut, lorsque l'on fait usage d'alcool méthylique comme matière première, mélanger un gaz inerte au corps passant dans le four, pour servir d'agent de transport. On peut, à cet effet, faire usage par exemple d'anhydride carbonique ou d'un autre gaz qui n'affecte pas la réaction et n'est pas attaqué par le catalyseur. Le gaz inerte est extrait de l'appareil lorsque l'oxyde de mé-

thyle s'est dissous dans l'eau. Lorsque un tel gaz inerte est utilisé, on peut faire usage d'un réservoir complémentaire 21 à travers lequel on fait passer la solution d'oxyde de méthyle et de gaz provenant du condenseur. La pression est maintenue à une valeur suffisante pour retenir l'oxyde de méthyle en solution. On peut faire passer la solution d'oxyde de méthyle dans le réservoir 19 au moyen du robinet 22 puis extraire le gaz par le robinet 23 et le faire retourner au four au moyen de la pompe de circulation 24. Il peut être avantageux de faire usage du réservoir de séparation à haute pression soit que le gaz inerte circule avec les gaz actifs ou non. Il peut se faire ainsi que tout l'oxyde de carbone et tout l'hydrogène ne se combinent pas sous forme d'oxyde de méthyle, comme par exemple lorsque les gaz sont astreints à circuler à travers le four à une vitesse supérieure à celle qu'il faudrait pour que la réaction s'opère. Dans ce cas, le réservoir 21 sépare les gaz non combinés et ces derniers retournent au four au moyen de la pompe 24.

L'emploi d'un agent de transport inerte entraîne divers avantages. Sa présence dans le système permet un contrôle plus rapide de la pression régnant dans le four et facilite ainsi le contrôle de la vitesse du procédé.

Il est évident que l'invention n'est pas limitée à la forme de réalisation représentée et décrite et qu'on pourra y apporter toutes variantes, tant dans la forme des réservoirs et du four sans sortir du domaine de l'invention.

## RÉSUMÉ.

L'invention a pour objet un procédé perfectionné de fabrication de l'oxyde de méthyle, remarquable notamment par les caractéristiques suivantes, prises individuellement ou en combinaison :

a. On amène, sous une haute pression, le produit devant servir à fournir l'oxyde de méthyle, en contact avec un catalyseur.

b. L'oxyde de méthyle résultant est dissous dans l'eau.

c. L'oxyde de méthyle est séparé de la solution en réduisant la pression de la solution afin de libérer l'oxyde de méthyle.

d. Le produit est amené, à haute pression et à haute température, en contact avec un catalyseur et le produit résultant est refroidi à haute pression afin de dissoudre l'oxyde de méthyle, la pression de la solution étant alors réduite de manière à séparer l'oxyde de méthyle.

e. On fait usage d'alcool méthylique comme produits de départ.

f. On utilise l'oxyde de carbone et l'hydrogène comme produit de départ.

g. On amène l'oxyde de carbone et l'hydrogène en contact avec un catalyseur d'hydrogénation et un catalyseur déshydratant.

h. La température du catalyseur d'hydrogénation est maintenue bien au-dessus de la température du catalyseur déshydratant.

i. On utilise l'oxyde d'aluminium hydraté comme catalyseur déshydratant.

Société : DELCO-LIGHT COMPANY.

Par procuration :  
LAVOIX, MOEÏS et GRES.

