RÉPUBLIQUE FRANÇAISE.

## MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

## BREVET D'INVENTION.

Gr. 15. — Cl. 3.

N° 957.372

Procédé pour l'utilisation des gaz résiduaires provenant des installations de synthèse du méthanol ou d'alcools supérieurs.

Société dite: MONTECATINI (Soc. Grn. per l'Industria Minerabia & Chimica) résidant en Italie.

Demandé le 17 décembre 1947, à 14<sup>h</sup> 5<sup>m</sup>, à Paris. Délivré le 22 août 1949. — Publié le 17 février 1950.

(Demande de brevet déposée en Italia le 13 décembre 1943. — Déclaration du déposant )

Dans la synthèse du méthanol et des alcools supérieurs, les gaz de départ, formés essentiellement de CO et H<sub>2</sub>, contiennent en outre des quantités plus ou moins remar-5 quables d'azote et de méthane; ces gaz s'aceumulent peu à peu dans le cycle de production et finissent par exercer une action défavorable sur la production elle-même.

La pratique a démontré, d'ailleurs, que les confets défavorables dus à la présence de ces gaz inertes dépassent considérablement ceux auxquels on pourait s'attendre en se basant sur leur pression partielle par rapport à celle des gaz utiles.

Dans le but d'éviter ecs inconvénients, on élimine, périodiquement ou d'une façon continue, une certaine partie du gaz circulant, de sorte que la concentration des gaz inertes est tenue dans des limites admissibles.

cette nécessité d'éliminer du cycle une certaine quantité de gaz se reflète sur le coût du procédé, puisque, pour pouvoir participer de nouveau à la réaction, le gaz enlevé du cycle de production doit être soumis au moins à toutes les opérations d'épuration, de compression, etc., que subit le gaz brut, et, par conséquent, la valeur qui pratiquement peut

être attribuée au gaz résiduaire est celle du gaz brut.

30 Ces considérations prennent une impor-

tance encore plus grande lorsqu'il s'agit de la préparation d'alcools supérieurs. Cette dernière synthèse demande l'emploi de températures, auxquelles il se forme en même temps du méthane, qui vicut augmenter les 35 effets nuisibles des gaz inertes du cycle. Il en ressort que le rendement de l'installation est d'autant plus élevé que le gaz du cycle est plus fréquemment régénéré.

Cola résulte des données expérimentales 40 suivantes :

Opérant à une pression de 450 atm. et une circulation de 28.000 litres de gaz à l'heure par litre de catalyseur, les rendements suivants ont été déterminés avec des gaz de 45 composition différente :

Exemple 1. — Composition du gaz :  $CO^2$  7 %, CO 21 %,  $H^2$  67 %,  $CH^4$  +  $N^2$  5 %.

Production: 30 litres d'alcools bruts par litre de catalyseur et par jour.

Exemple 2. — Composition du gaz : CO<sup>2</sup> 7 %, CO 19 %, H<sup>3</sup> 66 %, CH<sup>2</sup> + N<sup>2</sup> 8 %.

Production: 26,5 litres d'alcools bruts par litre de catalyseur et par jour.

Exemple 3. — Composition du gaz : CO<sup>a</sup> 55 %, CO 21 %, H<sup>2</sup> 54 %, CU<sup>a</sup> + N<sup>a</sup> 20 %. Production : 16 litres d'alcoals bruts par

Production: 16 litres d'alcools bruts pa litre de catalyseur et par jour.

L'analyse du gaz de circulation de la synthèse des alcools montre l'absonce de soufre. 60

Prix du fascicule: 25 francs.

9 = 00870

Dans un circuit d'alcools, alimenté avec un gaz contenant, par exemple, 1,5 g de S par 100 mètres cubes de gaz, il n'était plus possible de déterminer le soufre contenu dans le gaz en circulation, et on pout donc affirmer que l'épuration obtenue de cette façon est la plus parfaite qu'on peut imaginer.

Etant donné, de l'autre côté, que le problème principal de la synthèse des hydrocar-10 bures suivant le procédé Fischer-Tropsch réside dans l'élimination du soufre, puisque la durée du catalyseur dépend essentiellement de la quantité de S contenue dans les gaz de synthèse, les gaz résiduels provenant 15 des installations de synthèse des alcools supérieurs sont les meilleurs qu'on peut désirer pour cette synthèse.

En employant le gaz suivant l'exemple 2 tel quel, ou micux, si convenablement cor-20 rigé dans le rapport CO/H², ou, éventuellement, avec élimination du CO², on obtient un inélange parfaitement apte à la synthèse suivant Fischer-Tropsch.

Le procédé faisant l'objet de la présente 25 invention, qui. à la fin, est une combinaison du procédé de synthèse du méthanol et d'alcools supérieurs avec le procédé suivant Fischer-Tropsch, présente les avantages suivants:

1º Pour les groupes de catalyse, une augmentation de la production dans la synthèse du méthanol ou des alcools supérieurs, en rai-

son du fait que le système décrit permet de régénérer plus fréquenment, sans aucune charge économique supplémentaire, le gaz du 35 avale.

2º Pour la synthèse des hydrocarbures suivant Fischer-Tropsch, un rendement plus élevé du catalyseur, en raison du fait que le gaz employé est pratiquement exempt de 4 u soutre.

## résumé.

(l'invention a pour objet :

1" Un procédé de préparation combinée de méthanol ou d'alcools supérieurs, et d'hy-45 drocarbures (synthèse des paraffines, benzines et hydrocarbures oléfiniques) suivant Ficher-Tropsch, caractérisé en ce que le deuxième cycle (synthèse d'hydrocarbures) est alimenté avec les gaz résiduels du premier cycle 50 (préparation du méthanol ou d'alcools supérieurs);

2º Un procédé de synthèse de paraffine, henxines et hydrocarbures oléfiniques, caractérisé en ce que l'épuration des gaz de dé. 5 à part est obtenuc à travers une installation de synthèse du méthanol ou d'alcools supérieurs.

Société dite : MONTECATINI (Sec. Gen. per d'Industria

MINERARIA & CHIMICA).

Par procuration 7

Gabinet H. BOETTCHER fils, Lave et Ch.