



## EXPOSÉ D'INVENTION

Publié le 16 mai 1927

N° 119979

(Demande déposée: 25 janvier 1926, 18½ h.)  
(Priorités: France, 7 et 23 février 1925.)

Classe 36o

BREVET PRINCIPAL

2612

Georges PATART, Paris (France).

Procédé pour la production synthétique d'alcool méthylique et d'hydrocarbures liquides.

On a déjà réalisé la production synthétique du méthanol et des composés organiques oxygénés en faisant réagir des oxydes de carbone et de l'hydrogène sous pression et température élevées en présence d'agents catalytiques. On a aussi, dans les mêmes conditions, formé des hydrocarbures liquides par l'action d'hydrogène sur des hydrocarbures non saturés (aromatiques ou non aromatiques). On a cependant toujours considéré jusqu'ici que pour la préparation du méthanol les hydrocarbures non saturés (aromatiques ou non) devaient être éliminés du mélange gazeux à traiter avant qu'il soit soumis à la catalyse.

Or, on a trouvé, par la présente invention, que les hydrocarbures non saturés ou aromatiques existant dans les mélanges gazeux industriels (tels que les gaz de distillation de la houille) ou qui sont introduits intentionnellement, non seulement ne gênent pas la combinaison catalytique directe de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène sous forme de méthanol, mais semblent même la favoriser; tandis que les carbures aromatiques se liquéfient

presque inaltérés, ou après s'être hydrogénés, avec les autres produits de condensation, les hydrocarbures non saturés se polymérisent (ou se condensent) en se combinant partiellement à l'hydrogène sous forme d'hydrocarbures liquides presque totalement saturés. Il est tout à fait surprenant et inattendu que les agents catalytiques qui sont les mieux appropriés pour la combinaison synthétique de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone sous forme de composés organiques oxygénés sont en même temps les mêmes qui provoquent le plus facilement les phénomènes de polymérisation (ou de condensation) et d'union avec l'hydrogène des hydrocarbures aromatiques et non saturés. Tout se passe comme si ces deux catégories de réactions se poursuivaient parallèlement, simultanément et indépendamment l'une de l'autre, sans se nuire et en se favorisant plutôt puisque l'on constate que le rendement de chacune des deux catégories de réactions, s'effectuant simultanément comme il vient d'être dit, est respectivement égal, sinon supérieur à celui qu'on obtient en réalisant chacune d'elles, indépendamment et sé-

parément, dans les conditions respectivement les plus favorables pour chacune d'elles prise indépendamment.

La présente invention a donc pour objet un procédé de production synthétique d'alcool méthylique et d'hydrocarbures liquides par l'action d'hydrogène sous pression et température élevées, d'une part, sur des oxydes de carbone et, d'autre part, sur des hydrocarbures non saturés, lequel procédé est caractérisé en ce qu'on effectue ces réactions simultanément en faisant agir des agents catalytiques aptes à réaliser la synthèse de l'alcool méthylique à partir des oxydes de carbone et de l'hydrogène, sur un mélange gazeux contenant, outre les oxydes de carbone et l'hydrogène, des hydrocarbures n'appartenant pas à la série des hydrocarbures saturés.

Le mélange gazeux peut contenir des hydrocarbures aliphatiques non saturés (éthylène, acétylène ou leurs homologues) ou des hydrocarbures aromatiques (benzine, toluène, etc.). Les exemples suivants montreront de quelle façon on peut réaliser l'invention.

#### *Exemple I:*

Si on mélange, par parties égales, du gaz d'éclairage de la Ville de Paris, tel qu'il est livré à la consommation, et du „gaz à l'eau“ industriel, on obtient un mélange gazeux dont la composition a été trouvée la suivante:

$\text{CO}^2$ , 3 %;  $\text{O}^2$ , 0,6 %;  $\text{C}^2\text{H}^4$ , 1,4 %;  $\text{CO}$ , 26,4 %;  $\text{H}^2$ , 54 %;  $\text{CH}^4$ , 8,9 %;  $\text{N}^2$ , 6 %.

Si on soumet ce mélange gazeux, pendant huit heures consécutives, par circulation en circuit fermé, sous une pression comprise entre 150 et 250 atmosphères, au passage sur une masse catalytique constituée d'un mélange d'oxyde de zinc et d'oxyde de chrome, obtenue par réduction après agglomération de chromate basique de zinc, maintenue à la température de 300 ° C, en remplaçant périodiquement la fraction de gaz entrée en réaction par une fraction égale du mélange initial, on recueille, par condensation sous refroidissement, pression maintenue, un liquide homogène, mais qui, étendu d'eau, se sépare en

deux couches dont la supérieure, formée d'hydrocarbures, ne représente pas moins de 2,5 % environ du volume total du liquide homogène obtenu précédemment. la couche inférieure étant du méthanol pratiquement pur étendu d'eau.

D'autre part, la composition finale du gaz en circulation a été trouvée la suivante:

$\text{CO}^2$ , 1,2 %;  $\text{O}^2$ , 0,0 %;  $\text{C}^2\text{H}^4$ , 2,2 %;  $\text{CO}$ , 27,2 %;  $\text{H}^2$ , 16,7 %;  $\text{CH}^4$ , 27,3 %;  $\text{N}^2$ , 25,4 %.

En comparant les compositions initiale et finale du gaz en circulation, on remarquera que le taux final de l'azote, qui peut être considéré comme un gaz inerte est plus de quatre fois supérieur au taux initial.

Par contre, le taux de l'éthylène n'a augmenté que de 60 % environ. La faible proportion d'éthylène dans le gaz après catalyse montre qu'une proportion importante d'éthylène (plus de 80 % de l'éthylène mis en œuvre) s'est condensé sous forme d'hydrocarbures liquides au cours de l'hydrogénation des oxydes de carbone en méthanol.

Si, en outre, on compare les variations du taux de méthane au début et à la fin de l'opération, on remarquera que 25 % environ du méthane sont également entrés en réaction pour fournir une partie de l'un ou l'autre des composés liquides obtenus.

On a observé également ce résultat surprenant qu'en fin d'opération, au cours de la dernière heure de marche, la production de méthanol se trouvait à peine réduite, alors que la pression partielle de l'hydrogène dans le mélange gazeux soumis à la catalyse n'était plus guère que de 34 atmosphères. Il en résulte qu'en opérant sous une pression totale de 800 à 1000 atmosphères, on peut poursuivre l'opération avec un rendement suffisant jusqu'à ce que le taux d'hydrogène dans le mélange soit réduit à 4 ou 5 %.

#### *Exemple II:*

En ajoutant de l'éthylène et de l'hydrogène à du „gaz à l'eau“, de composition industrielle normale, on constitue un mélange gazeux contenant, en volumes, 23 % d'éthy-

lène, 22 % d'oxyde de carbone, 49,3 % d'hydrogène, 1,2 % d'acide carbonique, 0,5 % d'oxygène et 4 % d'azote. On fait circuler ce mélange gazeux, en circuit fermé et sous une pression de 150 à 200 atmosphères, sur une masse de contact constituée par un chromate basique de zinc, aggloméré en grains et réduit préalablement dans la chambre de réaction elle-même par un courant d'hydrogène pur ou par le mélange gazeux lui-même devant être mis en réaction. La température de la chambre de réaction est maintenue vers 300 ° C. Le mélange gazeux, refroidi dans une section spéciale du circuit, abandonne un liquide qui se sépare de lui-même en deux couches. La couche supérieure (qui forme environ le quart du liquide total) est constituée exclusivement d'un mélange d'hydrocarbures qui présente la fluorescence caractéristique de la plupart des pétroles, d'une densité de 0,735 à 15 ° C, et qui, simplement filtré, constitue, par lui seul, un excellent combustible pour moteurs à explosions, par exemple pour engins de voitures automobiles ou d'avions. La couche inférieure, d'une densité de 0,805 à 15 ° C, passe presque entièrement à la distillation entre 66 ° et 68 ° C et est constituée par de l'alcool méthylique pratiquement pur, ne retenant en dissolution que des traces d'hydrocarbures et de très petites quantités d'aldéhydes ou d'alcools supérieurs qu'une seule distillation suffit à éliminer.

Même après plusieurs journées de fonctionnement continu aucun dépôt de charbon ne se forme sur la masse catalytique ni dans la chambre de réaction.

Le mélange gazeux, circulant de façon continue sur l'agent catalytique, ne change pas notablement de composition en ce qui concerne l'éthylène, l'hydrogène et l'oxyde de carbone si l'on a soin de remplacer par du mélange de la composition initiale la fraction du mélange gazeux combinée et éliminée comme telle à l'état liquide. Il ne se forme que des quantités minimales de carbures gazeux saturés, constitués principalement par de l'éthane et qu'on peut éliminer périodiquement en même temps que l'azote, quand ce-

lui-ci s'est accumulé dans le circuit au point qu'il devient nécessaire de l'évacuer.

Dans le cas du premier exemple indiqué ci-dessus, la synthèse peut être poursuivie, par passages successifs sur l'agent catalytique et condensations consécutives, jusqu'à ce que la production de liquide soit tombée à un taux qu'on juge insuffisant. A ce moment, le gaz résiduel est détendu avec production de froid, par un des procédés connus, de façon à provoquer la liquéfaction du méthane existant dans le gaz résiduel, les autres composants de ce gaz restant gazeux. Le méthane, séparément recueilli, peut être brûlé partiellement avec de l'oxygène sensiblement pur, comme il est indiqué dans le brevet n° 119980 et donne ainsi naissance à un mélange composé très approximativement de quatre volumes d'hydrogène pour deux volumes d'oxyde de carbone, mélange qui est ajouté au mélange gazeux initial pour y subir à nouveau l'opération de catalyse. Quant à la fraction du mélange gazeux résiduel non liquéfié, et qui se compose presque exclusivement d'hydrogène, d'azote et d'oxyde de carbone, on peut en séparer, par des moyens connus, l'hydrogène qui est, lui aussi, ajouté au mélange gazeux réactionnel. Il est ainsi possible, après une durée déterminée de fonctionnement continu de l'opération de réduire très notablement — et même dans certains cas de supprimer — l'emploi, dans la préparation du mélange gazeux initial, du „gaz à l'eau“ préparé spécialement et de ne travailler qu'avec du gaz de houille.

Quant au produit liquide obtenu par condensation sous pression maintenue et qui est constitué de méthanol légèrement hydraté, tenant en solution des hydrocarbures, il peut être employé tel quel au chauffage ou à la carburation ou bien l'hydrocarbure peut en être séparé par décantation après addition d'eau et la solution aqueuse de méthanol soumise à la distillation fournit de l'alcool méthylique pur.

On voit ainsi qu'on peut employer directement les gaz de distillation de la houille

(après qu'on en a éliminé uniquement les goudrons et l'ammoniaque) pour augmenter la teneur en hydrogène du „gaz à l'eau“ et obtenir des mélanges gazeux convenant à la synthèse de l'alcool méthylique; on peut également au cas où l'on dispose d'hydrocarbures gazeux non saturés, mélangés ou non à d'autres gaz, transformer à peu de frais et complètement ces hydrocarbures gazeux en hydrocarbures liquides, pour la plus grande partie saturés.

#### REVENDEICATION:

Procédé de production synthétique d'alcool méthylique et d'hydrocarbures liquides par l'action d'hydrogène sous pression et température élevées, d'une part, sur des oxydes de carbone et, d'autre part, sur des hydrocarbures non saturés, caractérisé en ce qu'on ef-

fectue ces réactions simultanément en faisant agir des agents catalytiques aptes à réaliser la synthèse de l'alcool méthylique à partir des oxydes de carbone et de l'hydrogène, sur un mélange gazeux contenant, outre les oxydes de carbone et l'hydrogène, des hydrocarbures n'appartenant pas à la série des hydrocarbures saturés.

#### SOUS-REVENDEICATION:

Procédé suivant la revendication, caractérisé en ce que le mélange gazeux est soumis à plusieurs reprises et successivement à la catalyse sous pression avec condensations partielles consécutives.

Georges PATART.

Mandataire: Amand BRAUN  
succ. de A. Ritter, Bâle.