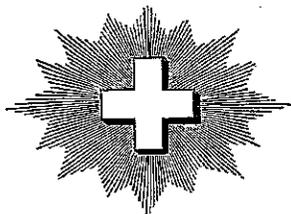


BUREAU FÉDÉRAL DE LA



PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

## EXPOSÉ D'INVENTION

Publié le 16 mai 1927

N° 119980(Demande déposée: 25 janvier 1926, 18<sup>1</sup>/<sub>2</sub> h.)

Classe 36 o

(Priorité: France, 7 février 1925.)

## BREVET PRINCIPAL

2613

Georges PATART, Paris (France).

## Procédé de fabrication du méthanol à partir du méthane.

Le méthane, qui constitue le gaz hydro-carburé le plus commun, soit qu'on le trouve à l'état de gaz naturel s'échappant du sol dans les terrains carbonifères ou pétrolifères, soit qu'il forme la partie la plus importante (après l'hydrogène) des gaz de distillation de la houille, soit qu'il résulte de toute autre réaction chimique naturelle ou artificielle, n'a encore été utilisé industriellement que par combustion aussi complète que possible pour l'éclairage et le chauffage ou par chloruration.

On a bien indiqué sa transformation en alcool méthylique ou en formaldéhyde par oxydation plus ou moins ménagée par l'action de l'oxygène moléculaire, mais ce procédé n'a pas abouti jusqu'ici à des résultats industriels sous la forme où il a été proposé.

Or, on a trouvé, par la présente invention, un procédé indirect mais sûr pour réaliser la synthèse du méthanol à partir du méthane.

L'invention a pour objet un procédé de fabrication du méthanol à partir du méthane, caractérisé en ce que l'on effectue d'abord une combustion incomplète du méthane de

manière à obtenir un mélange gazeux contenant approximativement deux molécules d'hydrogène pour une molécule d'oxyde de carbone, puis combine cet hydrogène et cet oxyde de carbone par catalyse sous pression, pour obtenir du méthanol.

La première phase du procédé, qui consiste dans la combustion incomplète du méthane peut être représentée par l'équation: (1)  $\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO} + 2 \text{H}_2 + 11,4 \text{ calories}$  et le mélange ( $\text{CO} + 2 \text{H}_2$ ) ainsi obtenu est utilisé lui-même pour la production de l'alcool méthylique par catalyse sous pression, selon la réaction  $\text{CO} + 2 \text{H}_2 = \text{CH}_3 \text{O}$ . On se trouve de la sorte avoir réalisé, en deux stades, la réaction:

$\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CH}_3 \text{O}$  (alcool méthylique), réaction dont il a été question précédemment mais qui ne peut être réalisée directement sans certaines difficultés pratiques des plus sérieuses.

Pour obtenir régulièrement la combustion incomplète du méthane suivant l'équation (1), certaines précautions spéciales sont à prendre; en particulier, on peut réaliser cette combustion

en présence d'une masse maintenue à très haute température (1000 ° C environ) de façon à éviter que l'oxygène ne se combine de préférence à l'hydrogène pour donner de la vapeur d'eau avec dépôt de carbone ou que, d'autre part, le carbone ne s'oxyde à l'état d'acide carbonique plutôt que d'oxyde de carbone. Pour éviter ces deux inconvénients, on peut injecter le mélange des deux gaz (méthane et oxygène) dans les proportions précédemment indiquées, sur une masse incandescente qui pourra être constituée par une substance réfractaire quelconque mais qui sera, de préférence, formée d'un produit combustible solide tel que du bois, du charbon de bois, de la houille, mais plutôt du coke de houille. Les gaz traversent cette masse incandescente sur une épaisseur convenable (0,50 m à 0,75 m par exemple) et, de préférence, dans le sens horizontal, entre deux ouvertures placées symétriquement à la base d'un récipient, aussi volumineux qu'on voudra, dans lequel sera contenu le combustible, par exemple le coke. On recueillera ainsi, à l'ouverture de sortie des gaz, un produit gazeux répondant très sensiblement à la composition indiquée de deux volumes d'hydrogène pour un volume d'oxyde de carbone et porté à une température de 800 à 1000 ° C environ; s'il y a un petit excès d'oxyde de carbone, il sera facile de le compenser, le cas échéant, par une addition correspondante d'hydrogène, provenant soit d'une autre source, soit du traitement par tout procédé connu de tout ou partie du gaz primitivement obtenu. La chaleur dégagée par la combustion, même incomplète, du méthane, suffira, en général, pour compenser les pertes de calorique et maintenir la masse (coke) à l'incandescence. C'est pour le cas où il n'en serait pas ainsi qu'il convient de constituer cette masse par un combustible car il suffit alors d'augmenter légèrement en conséquence, dans le gaz insufflé, la proportion d'oxygène, quitte à accroître proportionnellement la proportion d'hydrogène d'appoint.

A ce point de vue, il sera avantageux de chauffer préalablement les gaz employés (mé-

thane et oxygène) à la plus haute température possible, de préférence par échange de température avec les gaz chauds sortant de l'appareil. On pourra, d'autre part, empêcher l'échauffement exagéré des tuyères d'injection du mélange de ces gaz par circulation d'eau autour de ces tuyères.

Le coke (ou le combustible employé pour constituer la masse incandescente) pourra servir, en même temps, pour compenser, par combustion d'une fraction correspondante, les pertes de calorique qui pourraient se produire mais qui devront, si l'opération est bien conduite, être très faibles de sorte que la quantité de combustible ainsi consommé sera très minime.

Quant aux cendres ainsi engendrées par cette combustion, elles pourront soit être entraînées par le courant gazeux (et être retenues ensuite par des procédés connus) soit fondues directement dans l'appareil par une injection périodique d'un excès d'oxygène et retirées sous forme liquide par une tubulure convenablement placée à la base du récipient de combustible. Dans ce dernier cas, il conviendra de mélanger un peu de fondant suivant la composition des cendres du combustible employé.

Le mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène est alors soumis à la catalyse sous pression, de façon à provoquer la formation de l'alcool méthylique; bien entendu, comme dans tous les procédés de catalyse sous pression des mélanges d'oxydes de carbone et d'hydrogène, on pourra obtenir, outre l'alcool méthylique, des quantités variables d'alcools supérieurs ou, d'une façon générale, de composés hydro-oxygénés du carbone.

Dans le cas où, comme cela se produit quelquefois dans la synthèse catalytique des alcools à haute température, il se formerait de nouvelles quantités de méthane au cours de l'opération de combinaison de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, ce méthane pourrait, après séparation par tous procédés connus (par exemple la liquéfaction partielle) être traité comme il a été dit précédemment pour

reconstituer du mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone.

*Exemple.*

Sur une masse de coke contenu dans un récipient en terre réfractaire analogue à un gazogène de type courant et portée à l'incandescence par tous moyens connus (et en particulier par insufflation préalable d'air atmosphérique) on injecte par deux orifices distincts ou combinés des volumes de méthane et d'oxygène dans la proportion de 100 de méthane pour 60 d'oxygène. Les gaz recueillis sur l'orifice d'échappement du gazogène, après avoir traversé le coke incandescent, ont une composition moyenne voisine de la suivante: 35 % d'oxyde de carbone, 62 % d'hydrogène et 3 % d'acide carbonique. Le mélange gazeux ainsi obtenu, après avoir été refroidi, purifié et lavé suivant les moyens actuellement en usage dans les usines à gaz, est directement comprimé et dirigé sur des appareils de catalyse des types connus comme provoquant la combinaison directe de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène sous forme d'alcool méthylique, qui peut être plus ou moins mélangé à d'autres composés hydrooxygénés du carbone, comme il est indiqué, par exemple dans le brevet suisse n° 119979 du 25 janvier 1926.

**REVENDEICATION :**

Procédé de fabrication du méthanol à partir du méthane, caractérisé en ce qu'on effectue d'abord une combustion incomplète du méthane de manière à obtenir un mélange gazeux contenant approximativement deux molécules d'hydrogène pour une molécule d'oxyde de carbone, puis combine cet hydrogène et cet oxyde de carbone par catalyse sous pression pour obtenir du méthanol.

**SOUS-REVENDEICATIONS:**

1 Procédé suivant la revendication, caractérisé en ce que la combustion incomplète du méthane est effectuée en présence d'une masse réfractaire maintenue à très haute température.

2 Procédé suivant la revendication et la sous-revendication 1, caractérisé en ce que la masse réfractaire est maintenue à une température de 1000 ° C environ.

3 Procédé suivant la revendication et la sous-revendication 1, caractérisé en ce que le mélange de méthane et d'oxygène est injecté sur une masse portée à l'incandescence.

4 Procédé suivant la revendication et la sous-revendication 3, caractérisé en ce que le mélange traverse ladite masse horizontalement.

5 Procédé suivant la revendication et la sous-revendication 1, caractérisé en ce que ladite masse est constituée par un combustible solide.

6 Procédé suivant la revendication et les sous-revendications 1 et 5, caractérisé en ce que ce combustible est du coke de houille.

7 Procédé suivant la revendication, caractérisé en ce qu'on ajoute au mélange gazeux provenant de la combustion incomplète du méthane, une quantité supplémentaire d'hydrogène pour compenser un excès d'oxyde de carbone.

8 Procédé suivant la revendication et les sous-revendications 5 et 6, caractérisé en ce qu'on ajoute au mélange initial de méthane et d'oxygène une quantité supplémentaire d'oxygène pour brûler une fraction déterminée de la masse combustible.

9 Procédé suivant la revendication et les sous-revendications 1; 5, 6, 7 et 8, caractérisé en ce qu'on ajoute une quantité supplémentaire d'hydrogène propre à compenser l'excès de CO provenant de la combustion de combustible solide servant de catalyseur.

10 Procédé suivant la revendication, caractérisé en ce que les gaz initiaux (méthane et oxygène) sont chauffés au préalable à haute température.

11 Procédé suivant la revendication et les sous-revendications 1, 5, 6, 7 et 8, caractérisé en ce qu'on injecte périodiquement une nouvelle quantité supplémentaire d'oxy-

gène pour assurer la fusion des cendres provenant de la combustion de la masse incandescente.

Georges PATART.

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