

## EXPOSÉ D'INVENTION

Publié le 16 avril 1927

N° 119717(Demande déposée: 25 mars 1926, 18<sup>1</sup>/<sub>2</sub> h.)  
(Priorité: France, 9 avril 1925.)

Classe 36 o

BREVET PRINCIPAL

2621

Georges PATART, Paris (France).

Procédé et dispositif pour la production synthétique des alcools supérieurs.

Il est connu qu'on peut, par réduction catalytique des oxydes de carbone, à haute température et à pression élevée, obtenir comme produit principal de la réaction, de l'alcool méthylique pratiquement pur. On a également signalé (brevet allemand n° 293787 du 8 mars 1918) qu'en incorporant dans la composition de la masse catalytique des corps à caractère basique prononcé, tels que des hydroxydes alcalins, on obtient, par refroidissement sous pression du mélange réactionnel, un condensat présentant une couche supérieure huileuse riche en alcools supérieurs, tandis que la réaction engendre dans le mélange gazeux la formation d'eau et d'acide carbonique. On a, en outre, précisé (brevet français n° 581816 du 19 mai 1924) qu'on peut obtenir, dans des conditions analogues, concurremment avec l'alcool méthylique, des produits huileux insolubles ou mal solubles dans l'eau et consistant principalement en alcools supérieurs, si on a soin de faire circuler le mélange gazeux réactionnel sur le catalyseur avec un faible débit ne dépassant pas 3000 litres (mesurés à la pression atmosphérique) par kilo-

gramme de masse catalytique et par heure, et à des températures comprises entre 400° et 500° C. On peut d'ailleurs obtenir un résultat analogue en faisant repasser sur l'agent catalytique l'alcool méthylique ou ses homologues obtenus antérieurement (brevet suisse n° 119470 du 25 janvier 1926).

Le procédé, objet de la présente invention, a pour but d'obtenir, comme produit principal de la réaction de réduction des oxydes de carbone, un mélange de produits insolubles dans l'eau, dans lequel prédominent les alcools supérieurs, leurs éthers-sels et les cétones, et complètement exempt d'hydrocarbures, sans que la formation d'alcool méthylique soit très prépondérante, même pour de grands débits du mélange réactionnel et à des températures relativement basses.

Dans ce but et suivant la présente invention, on emploie un catalyseur constitué par au moins un sel des groupes des sels alcalins et alcalino-terreux d'un oxyde métallique à caractère acide, ce sel étant mélangé de façon très intime à au moins un oxyde mé-

tallique favorisant la formation synthétique de l'alcool méthylique.

De préférence, lorsque le sel employé est du groupe des sels alcalins, le nombre des atomes du métal alcalin contenu dans ledit sel est au moins égal à la moitié du nombre total des atomes des métaux contenus dans le catalyseur. Lorsque le sel employé est du groupe des sels alcalino-terreux, le nombre des atomes du métal alcalino-terreux contenu dans ledit sel est au moins égal au quart du nombre total des atomes des métaux contenus dans le catalyseur.

Bien entendu, le catalyseur peut contenir un mélange de plusieurs sels et un mélange de plusieurs oxydes favorisant la formation synthétique de l'alcool méthylique.

Grâce au catalyseur employé, on constate qu'on obtient surtout des alcools supérieurs comme produit final de la réaction avec des débits du mélange réactionnel atteignant et dépassant 10,000 litres par kilogramme de masse catalytique et par heure, pour une pression de régime de 200 à 250 atmosphères et dépassant 50,000 litres si la pression atteint ou dépasse 500 atmosphères. On a constaté de plus que, contrairement à tout ce qui avait été antérieurement publié, la production de ces alcools supérieurs ne cesse pas de rester abondante à des températures même notablement inférieures à 400 ° C et pouvant s'abaisser à 330 °—340 ° C.

Les oxydes métalliques entrant dans la composition du catalyseur et favorisant, d'après les travaux déjà connus, la formation synthétique de l'alcool méthylique comme produit principal de la réaction sont notamment: les oxydes d'argent, de cuivre, de zinc, de manganèse, de molybdène, d'uranium, de vanadium, etc. Les sels alcalins ou alcalino-terreux entrant dans la composition du catalyseur doivent être pris exclusivement sous forme de sels définis, c'est-à-dire de combinaisons véritables des oxydes alcalins ou alcalino-terreux avec des oxydes métalliques à caractère acide; on emploiera par exemple des chromates, manganates, molybdates, tung-

tates, vanadates, etc. de sodium, potassium baryum, etc. Les composants de la masse catalytique pourront avantageusement être mesurés en proportions telles que le nombre d'atomes du métal alcalin (potassium, sodium, rubidium, etc.) soit au moins égal à la moitié du nombre total d'atomes des métaux entrant dans la composition du catalyseur; pour les sels alcalino-terreux (calcium, baryum, etc.) la proportion peut être moitié moindre.

On obtiendra, par exemple, une masse catalytique répondant à ces conditions en incorporant intimement 830 grammes d'oxyde de zinc à 2 kilos de chromate de potasse neutre, ou bien 105 grammes de bioxyde de manganèse à 2 kilos de tungstate neutre de baryte.

Les composants de la masse catalytique doivent être intimement mélangés afin d'obtenir d'une façon sûre et pour de longues périodes de marche les résultats ci-dessus indiqués avec un rendement élevé et un produit de réaction de composition constante; celui-ci doit être composé principalement d'alcools supérieurs, et en particulier des alcools propyliques, butyliques et amyliques sans que l'alcool méthylique se forme autrement que comme produit secondaire.

Pour obtenir cette incorporation intime, on pourra, par exemple, malaxer longuement et énergiquement le mélange des composants avec 10 % ou 20 % d'une solution à 10 % de dextrine ou de gomme adragante. On obtient ainsi une pâte épaisse que l'on étire sous pression avec une filière, de manière à obtenir un ruban de 2 à 3 mm de largeur et de 3 à 4 mm d'épaisseur qui, légèrement essoré, est rompu en grains aussi réguliers que possible, que l'on sèche à refus à une température ne dépassant pas 320 ° C et dont on élimine soigneusement le poussier avant de le mettre en œuvre.

On peut encore, et de préférence, triturer longuement pendant une heure ou deux, sous des meules lourdes, le mélange des composants que l'on agglomère ensuite en plaques au moyen d'une presse hydraulique et que

l'on réduit ensuite en grains de mêmes dimensions que précédemment par des procédés identiques ou analogues à ceux qui servent à fabriquer les poudres explosives en grains à base de salpêtre, soufre et charbon.

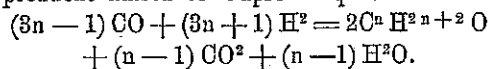
Le mélange gazeux soumis à la réaction pourra avantageusement être constitué par le gaz industriel dit „gaz à l'eau“ contenant approximativement 50 volumes d'hydrogène pour 40 volumes d'oxyde de carbone, composition qui correspond presque exactement, comme on le verra plus loin, à la proportion des éléments gazeux entrant en réaction pour produire les alcools supérieurs; mais tout autre mélange gazeux peut être adapté à cette réaction pourvu qu'il contienne des composés oxygénés du carbone. L'épuration des produits gazeux à base de soufre ou de fer pouvant exister dans le mélange gazeux réactionnel peut être obtenue, d'une façon suffisante, par les procédés normalement en usage dans la production industrielle du gaz d'éclairage.

Il est important pour la mise en œuvre industrielle du procédé, de fonctionner en circuit fermé, c'est-à-dire en ramenant, sous pression maintenue sur la masse catalytique, les gaz non combinés: dans ces conditions, il est avantageux d'éliminer d'une façon continue l'acide carbonique formé dans la réaction et qui atteindrait rapidement le taux de 15 à 16 %, dont l'élévation influe défavorablement sur la quantité et la régularité de composition des produits recueillis. Pour éliminer le gaz carbonique, on pourra utiliser la très haute pression à laquelle le mélange gazeux est généralement soumis dans les synthèses de ce genre pour liquéfier, par refroidissement voulu au degré voulu, l'acide carbonique existant dans le mélange gazeux quittant le récipient de condensation des alcools, de manière à ramener le taux d'acide carbonique à 2 ou à 3 % au maximum; on y arrivera très facilement en fonctionnant sous des pressions de l'ordre de 500 à 800 kilos et en utilisant le dispositif qui sera décrit ci-après.

Si on opère dans les conditions ci-dessus précisées, on obtiendra, à des températures

comprises entre 330 ° et 400 ° C, par refroidissement du mélange gazeux sous pression, un condensat constitué par une couche supérieure insoluble (densité 0,885 à 0,890) surnageant sur une couche inférieure aqueuse, cette dernière (densité 0,925 à 0,940) représentant environ les deux tiers du volume total. La couche supérieure étant décantée, on pourra traiter la couche inférieure par de l'eau saturée de chlorure de sodium et on refroidira jusque vers —20 ° C. Il se séparera alors à la partie supérieure du liquide une nouvelle quantité de produits insolubles formant environ le quart du volume initial de la couche aqueuse, que l'on pourra décanter et joindre à la portion déjà initialement décantée. Celle-ci pourra être traitée par le carbonate de potasse qui lui enlèvera l'eau qu'elle contient encore; elle pourra être ensuite distillée et rectifiée d'abord sous pression normale, puis dans le vide par les procédés usuels pour en séparer les éléments parmi lesquels on trouvera presque toute la série des alcools mono-atomiques dérivés des hydrocarbures saturés depuis l'alcool propylique jusqu'aux alcools hexylique, heptylique et leurs homologues supérieurs; les produits les plus lourds ont une odeur qui rappelle celle du goudron de bois. La fraction la plus importante (les trois cinquièmes environ) est formée par des alcools propyliques, butyliques et amyliques. Dans la solution salée qui a servi au traitement de la solution aqueuse, on trouve de petites quantités des alcools méthylique et éthylique que l'on extrait par distillation suivant les méthodes ordinaires connues.

D'après la composition des produits recueillis et du mélange gazeux après réaction, on peut admettre que les alcools supérieurs prennent naissance d'après l'équation:



Les alcools obtenus correspondant, pour une grande partie, à des valeurs de n comprises entre 3 et 7, soit en moyenne 5, la composition correspondante moyenne des gaz réagissants serait de 48 d'hydrogène pour 42 d'oxyde de carbone (en volume), ce qui cor-

respond à peu près exactement à la composition moyenne du „gaz à l'eau“ industriel.

La déshydratation complète avant rectification est nécessaire pour éviter la formation de composés azéotropiques entre certains alcools et l'eau, composés à bas points d'ébullition qui entraveraient la séparation des différents alcools par rectification.

L'invention concerne également une installation industrielle qui permet de réaliser industriellement le procédé précédemment décrit.

Cette installation est caractérisée en ce qu'elle comporte des condenseurs divisés chacun en plusieurs compartiments dans lesquels les gaz, provenant directement de l'appareil catalyseur, sont successivement refroidis par les gaz devant être envoyés au catalyseur, les produits de condensation à rectifier, l'anhydride carbonique séparé par ces refroidissements du mélange gazeux provenant du catalyseur et des liquides refroidissants.

Une telle installation est représentée schématiquement au dessin annexé, dans lequel le mélange gazeux, comprimé à la pression de régime, qui sera aussi élevée que possible, arrive par 1 pour être dirigé sur l'appareil de catalyse 2, soit directement par le robinet 15, soit indirectement par le robinet 16 et la conduite 17, 18 après récupération de chaleur en 4. Après avoir passé sur la masse catalytique, maintenue à la température de régime (320° à 400° C), les gaz sortent par 3 et entrent par le haut à l'intérieur des tubes constituant le condenseur-récupérateur à quatre compartiments 4, 4, 4, 4. En descendant jusqu'à la partie inférieure de ces tubes, les gaz sont refroidis successivement: 1° dans le compartiment supérieur, par les gaz dirigés en retour sur le catalyseur, entrant en 17 et sortant en 18; 2° dans le second compartiment par les alcools à évaporer, entrant en 33 et sortant en 34; 3° dans le compartiment suivant par de l'eau froide entrant en 65 et sortant par 66; 4° enfin dans le compartiment inférieur, par les gaz froids revenant du second condenseur-récupérateur 7, qui entrent en 10 et sortent par 11.

Sous l'action de ces refroidissements successifs, les alcools et l'eau contenus dans le gaz se condensent complètement et se réunissent en 5. Les gaz non condensables, y compris l'acide carbonique formé dans la réaction, s'échappent par 6 pour entrer à la partie supérieure du deuxième condenseur-récupérateur à quatre compartiments 7, 7, 7, 7 que les gaz parcourent à l'intérieur des tubes jusqu'en bas. Ils sont successivement refroidis: 1° dans le compartiment supérieur par les gaz retournant sur le premier condenseur, amenés par 9 et sortant par 10; 2° dans le compartiment suivant, par l'acide carbonique gazeux venant du compartiment inférieur qui entre en 48, sort par 49 où un robinet permet de régler sa pression; 3° dans le troisième compartiment, par une saumure artificiellement refroidie entrant par 50 à une température comprise entre -20° et -35° C, et qui sort par 51; 4° enfin dans le compartiment inférieur, par l'évaporation de l'acide carbonique liquide amené par 46 et sortant par 49 et dont la pression d'évaporation et par suite la température est réglée par le robinet placé en 49.

Sous l'action de ces refroidissements successifs et méthodiques, l'acide carbonique contenu dans le mélange gazeux se condense et se rassemble en 8 à la partie inférieure du deuxième condenseur-récupérateur. Les gaz non condensables s'échappent par 9, circulent dans le compartiment supérieur de 7, en sortent par 10, rentrent dans le compartiment inférieur de 4, en sortent par 11, sont repris par la pompe de circulation 12 et dirigés par 13 sur la canalisation d'entrée des gaz qu'ils rejoignent en 14 pour repasser à nouveau dans l'appareil de catalyse 2.

Le mélange d'alcools et d'eau, rassemblé à la partie inférieure de 4, en 5, est écoulé par 19 et 20 et les robinets 21 et 22 sur un des deux appareils de séparation de l'eau 23 ou 24 qui servent à tour de rôle et peuvent être refroidis extérieurement par un mélange réfrigérant entrant par 35, 36 ou 35, 37 et sortant par 37', 35, ou par 36', 35'. La quantité totale de liquide étant de l'ordre de la

moitié de la capacité du récipient mis en œuvre, on détend d'abord le liquide par 27 ou 28, de manière à laisser s'échapper les gaz dissous par le tuyau 29 qui les ramène au compresseur et à ne laisser subsister qu'une pression de une à deux atmosphères, nécessaire pour le mouvement des liquides; les gaz dégagés peuvent d'ailleurs se laver dans le liquide salé destiné à être introduit dans les récipients comme il est dit ci-après. Une fois le liquide ainsi détendu, on introduit par 44, 42 ou 44, 43 une quantité convenable de saumure saturée de sel marin comprimée à la pression voulue et on fait fonctionner le dispositif de refroidissement du mélange réfrigérant; sous l'effet de refroidissement de la saumure intérieure, le liquide alcoolique se sépare en deux couches, la couche inférieure ne contenant plus que les alcools très solubles (méthylique et éthylique) qui n'existent qu'en très petite quantité; on évacue la couche inférieure sur les indications des niveaux extérieurs, puis on recommence l'opération une seconde fois. Les alcools insolubles restant dans l'appareil sont alors dirigés par 33 sur le deuxième compartiment de 4 où ils se réchauffent en se volatilissant totalement ou partiellement et se rendent de là par 34 (après déshydratation totale sur le carbonate de potasse) sur la première colonne 52 de l'atelier de rectification. La solution saline évacuée par 43 et 44 est distillée séparément pour en extraire les alcools solubles qu'elle contient; elle peut être employée à nouveau après reconcentration.

Quant à l'acide carbonique liquéfié en 8, il est évacué par 45, 46 sur le compartiment inférieur de 7 où il se volatilise pour en sortir à 19, se réchauffer dans le deuxième compartiment où il entre par 48 pour en sortir par 49 où un robinet règle sa détente.

La séparation des différents alcools se fait dans les colonnes 52, 56, 60 etc. de l'atelier de rectification, les alcools purs étant recueillis sur les éprouvettes 54, 58, 62 etc., et les produits de queue en 64; la rectification peut être terminée sous le vide.

Des alcools ainsi obtenus, on peut tirer par les procédés connus: d'abord par déshydratation, la série des carbures éthyliques correspondants et transformer ces derniers par hydrogénation catalytique sous pression, en carbures saturés; d'autre part, les alcools eux-mêmes peuvent, par déshydrogénation catalytique, donner naissance aux aldéhydes correspondants (en ce qui concerne les alcools primaires) et aux cétones (en ce qui concerne les alcools secondaires): par oxydation on peut également obtenir les acides correspondants. Le procédé suivant l'invention permet donc d'obtenir de façon peu coûteuse en quantité presque illimitée, sans dépense de réactifs accessoires, en n'employant, comme unique matière première, que les gaz les plus communs dérivés de la houille, des produits à partir desquels on peut préparer une série continue et très complète d'hydrocarbures, d'alcools, d'aldéhydes, de cétones et d'acides dont la plupart n'avaient encore pu être obtenus que par des voies détournées ou comme sous-produits d'autres industries, en quantités insuffisantes et à des prix presque prohibitifs pour les besoins de l'industrie de la chimie organique; les produits non employés par cette dernière constituent d'ailleurs d'excellents combustibles liquides pouvant concurrencer les huiles de houille ou de pétrole.

#### REVENDEICATIONS :

- I Procédé de synthèse catalytique des alcools supérieurs par réduction catalytique des oxydes de carbone à haute pression, caractérisé en ce qu'on emploie un catalyseur constitué par au moins un sel des groupes des sels alcalins et alcalino-terreux d'un oxyde métallique à caractère acide, ce sel étant mélangé de façon très intime à au moins un oxyde métallique favorisant la formation synthétique de l'alcool méthylique.
- II Installation pour la réalisation du procédé suivant la revendication I, caractérisée en ce qu'elle comporte des condenseurs divisés chacun en plusieurs compartiments dans lesquels les gaz, provenant directement de

l'appareil catalyseur, sont successivement refroidis par les gaz devant être envoyés au catalyseur, les produits de condensation à rectifier, l'anhydride carbonique séparé par ces refroidissements du mélange gazeux provenant du catalyseur, et des liquides refroidissants.

#### SOUS-REVENDEICATIONS:

- 1 Procédé suivant la revendication I, caractérisé en ce que le catalyseur contient plusieurs sels d'oxydes métalliques à caractère acide, du groupe des sels alcalins ou alcalino-terreux.
- 2 Procédé suivant la revendication I, caractérisé en ce que le catalyseur contient plusieurs oxydes métalliques favorisant la formation synthétique de l'alcool méthylique.
- 3 Procédé suivant la revendication I, caractérisé en ce que le nombre des atomes du métal alcalin contenu dans ledit sel est au moins égal à la moitié du nombre total des atomes des métaux contenus dans le catalyseur.
- 4 Procédé suivant la revendication I, caractérisé en ce que le nombre des atomes du métal alcalino-terreux contenu dans ledit sel est au moins égal au quart du nombre total des atomes des métaux contenus dans le catalyseur.
- 5 Procédé suivant la revendication I, caractérisé en ce que le catalyseur comprend approximativement en poids:

Oxyde de zinc	30 %
Chromate neutre de potasse	70 %
- 6 Procédé suivant la revendication I, caractérisé en ce que le catalyseur comprend approximativement en poids:

Bioxyde de manganèse	5 %
Tungstate neutre de baryte	95 %
- 7 Procédé suivant la revendication I, caractérisé en ce que les éléments constituant le catalyseur sont soumis à une trituration énergique au moyen de lourdes meules, la masse étant ensuite essorée, puis mise sous forme de grains qui sont séchés complètement à une température inférieure à 320°.
- 8 Procédé suivant la revendication I, caractérisé en ce que les éléments constituant le catalyseur sont malaxés intimement avec un agglomérant, la masse étant ensuite essorée puis mise sous forme de grains qui sont séchés complètement à une température inférieure à 320°.
- 9 Procédé suivant la revendication I, caractérisé en ce que la masse catalytique est maintenue à une température comprise entre 300° C et 400° C environ.
- 10 Procédé suivant la revendication I et la sous-revendication 9, caractérisé en ce que le mélange de gaz non condensables ayant subi la réaction catalytique est refroidi, toujours sous pression, pour liquéfier l'anhydride carbonique et le méthane, puis est soumis de nouveau à l'action de la masse catalytique.
- 11 Procédé suivant la revendication I et la sous-revendication 9, caractérisé en ce que le mélange d'alcools et d'eau liquide obtenu par refroidissement du mélange gazeux provenant de la réaction catalytique est soumis à une détente, les gaz provenant de cette détente étant renvoyés à nouveau à l'action de la masse catalytique, tandis que les alcools séparés naturellement et ceux dissous dans l'eau et séparés par l'action d'une saumure sont déshydratés, distillés et rectifiés.
- 12 Installation suivant la revendication II, caractérisée en ce qu'elle comporte deux condenseurs reliés en série et divisés chacun en quatre compartiments, les compartiments du premier condenseur servant respectivement au réchauffage des gaz à traites dans le catalyseur, des alcools recueillis et à rectifier, d'un liquide réfrigérant et des gaz sortant du deuxième condenseur et à renvoyer au catalyseur, tandis que les compartiments du deuxième condenseur servent respectivement au réchauffage des gaz retournant au premier condenseur, de l'anhydride carbonique sé-

paré, d'un liquide réfrigérant et à l'évaporation de l'anydride carbonique contenu dans les gaz traités et liquéfiés par ces refroidissements successifs.

13 Installation suivant la revendication II, caractérisée en ce qu'elle comporte des détendeurs dans lesquels on effectue une détente partielle du mélange liquide d'alcools et d'eau recueilli sous pression dans

les condenseurs, ces détendeurs étant refroidis par une circulation de liquide réfrigérant et étant munis de canalisations d'évacuation des alcools séparés et des gaz provenant de la détente.

Georges PATART.

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

