

OFFICE NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

XIV. — Arts chimiques.

N° 581.816

4. — CORPS GRAS, BOUGIES, SAVONS, PARFUMERIE.

101

Procédé pour la production de produits huileux concurremment à l'alcool méthylique.

Société BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK résidant en Allemagne.

Demandé le 19 mai 1924, à 13<sup>h</sup> 37<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 3 octobre 1924. — Publié le 6 décembre 1924.

(a demandes de brevet et de brevet additionnel déposées en Allemagne : brevet, le 22 mai 1923; brevet additionnel le 19 janvier 1924. — Déclaration du déposant.)

On sait qu'on peut obtenir des hydrocarbures ou des dérivés d'hydrocarbures, tels qu'alcools, aldéhydes, etc., liquides ou facilement liquéfiables à partir des oxydes du carbone en soumettant ces derniers à haute température à l'action de catalyseurs appropriés. On obtient par ce procédé dans certaines conditions opératoires, notamment si l'on utilise un excès d'oxyde de carbone, principalement des produits huileux, savoir des hydrocarbures liquides. Il se forme par contre principalement ou exclusivement des composés organiques oxygénés solubles dans l'eau, notamment de l'alcool méthylique, si l'on se sert de mélanges gazeux dans lesquels l'hydrogène se trouve en quantité prépondérante, par exemple de mélanges renfermant l'oxyde de carbone et l'hydrogène dans le rapport de 1 à 2 ou de 1 à 3. Il est en général particulièrement avantageux d'utiliser pour ce procédé des masses de contact qui renferment une proportion plus ou moins considérable d'oxydes divers non réductibles dans les conditions opératoires adoptées et qui ne contiennent que relativement peu ou point de fer, de nickel et de cobalt.

Or, on a trouvé, d'après la présente invention, qu'on peut en se servant de mélanges

d'hydrogène et d'oxydes, notamment de monoxyde de carbone, obtenir aussi, concurremment à l'alcool méthylique, dans des quantités notables ou abondantes, des substances oxygénées partiellement solubles et partiellement insolubles dans l'eau de caractères divers, si l'on fait passer lesdits mélanges sur les mêmes masses de contact avec un débit plus faible que celui que l'on emploie pour obtenir principalement de l'alcool méthylique. Des produits huileux de ce genre s'obtiennent ainsi facilement à des températures situées entre 400° et 500°. La présence d'alcali dans le catalyseur, qui renfermera en outre de préférence au moins un oxyde peu réductible, mais qui pourra pour le reste présenter des compositions très diverses, favorise souvent la formation des composés huileux.

Les mélanges gazeux employés peuvent renfermer la proportion des oxydes de carbone calculée pour la formation d'alcool méthylique ou un excès soit de ce gaz, soit d'hydrogène; même avec des mélanges gazeux renfermant par exemple 80 % d'hydrogène et 20 % d'oxyde de carbone on peut obtenir des quantités abondantes de produits oxygénés huileux. Il est également nécessaire que les catalyseurs employés ne renferment que peu ou point de

Prix du fascicule : 2 francs.

fer et que les parois des chambres de contact consistent en métaux ou en alliages qui ne réduisent pas l'oxyde de carbone en méthane aux températures auxquelles on veut opérer.

5 Les chambres de contact et les parties chaudes des appareils peuvent être faites de cuivre, d'argent, d'aluminium ou d'alliages de ces métaux, par exemple d'un alliage de cuivre et de manganèse, ou bien d'aciers spéciaux renfermant une proportion notable de chrome, de tungstène, de vanadium ou de molybdène; on peut aussi se servir de récipients en fer revêtus de tôles ou de dépôts galvanoplastiques ou d'enduits, produits d'autre façon, des métaux dont il s'agit.

10 *Exemple I.* — Un four de contact résistant à la pression et revêtu intérieurement de cuivre est garni de 30 kg. d'une masse de contact préparée en introduisant de l'oxyde de zinc dans du bichromate de potasse fondu selon le procédé du brevet français n° 571.354 du 1<sup>er</sup> octobre 1923 et en réduisant ensuite par l'hydrogène. Diriger sur cette masse de contact, à une température d'environ 480°, un mélange gazeux renfermant 15 à 20 % d'oxyde de carbone et environ 75 % d'hydrogène (le reste du mélange gazeux consistant en azote, anhydride carbonique et méthane) sous une pression de 200 atmosphères et avec un débit de 20 à 30 m<sup>3</sup> (le gaz étant supposé froid et à la pression atmosphérique) par heure. On recueille dans le récipient refroidi, en plus de l'alcool méthylique, encore des produits huileux, notamment des alcools supérieurs, puis des aldéhydes, des amines, etc., ainsi que de faibles quantités d'hydrocarbures, qui peuvent parfois, surtout si la formation d'eau est peu importante, rester dissous dans l'alcool. Le produit brut peut être soumis à tout traitement ultérieur approprié pour en retirer les composants de valeur.

Le débit le plus favorable pour chaque cas particulier dépend de la nature du catalyseur et des autres conditions opératoires, par exemple de la paroi des appareils, de la température, de la proportion dans laquelle sont mélangés les gaz et de la pression.

50 *Exemple II.* — Diriger sur 700 g. d'une masse de contact préparée en mélangeant initialement 10 parties de trioxyde de chrome, 8 parties d'oxyde de zinc et 8 parties d'oxyde hydraté de baryum, un mélange d'oxyde de

carbone et d'hydrogène renfermant 25 à 30 % d'oxyde de carbone, à une température de 450° à 500° et sous une pression de 180 atmosphères. Le débit du mélange gazeux sera de 1000 à 1500 litres par heure, le gaz étant supposé à la pression atmosphérique. Le liquide qu'on recueille dans le récipient fournit, après en avoir éliminé l'alcool méthylique par distillation, une huile renfermant 80 % de produits insolubles ou malsolubles dans l'eau et consistant principalement en alcools supérieurs.

65 *Exemple III.* — En dirigeant vers 480° sous une pression d'environ 200 atmosphères et avec un débit de 300 litres par heure un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène renfermant de 25 à 30 % de ce premier gaz sur 100 g. d'une masse de contact préparée au moyen de 5 parties d'acide tungstique, de 2 parties d'oxyde de cuivre et de 3 parties d'oxyde de plomb, on obtient, outre l'alcool méthylique, des quantités notables de produits huileux renfermant des alcools supérieurs et d'autres composés. Si l'on porte par contre le débit du mélange gazeux à 5,000 litres par heure, on n'obtient pratiquement que de l'alcool méthylique.

70 *Exemple IV.* — Placer dans un tube à 80 haute pression, dont la paroi interne est formée d'un tube en bronze au manganèse renfermant environ 5 % de ce dernier métal, une masse de contact pratiquement exempte de fer, préparée au moyen de 12,5 parties de bichromate d'ammoniaque, 8 parties d'oxyde de zinc et 14 parties de carbonate de potasse. Il est avantageux de calciner cette masse de contact avant d'en garnir le four. On dirige sur ce catalyseur à une température de 450° à 500° et sous une pression de 180 atmosphères un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène renfermant 50 à 60 % d'oxyde de carbone avec un débit horaire de 2,400 litres par kg. de masse de contact. L'huile qu'on recueille dans le récipient renferme environ 60 % de composés insolubles dans l'eau, consistant principalement en alcools supérieurs.

RÉSUMÉ.

100

L'invention a pour objet :

1° Un procédé pour la production de produits huileux concurremment à l'alcool méthy-

lique par l'action des oxydes du carbone, notamment du monoxyde de carbone, sur l'hydrogène à haute température et sous forte pression en présence d'un catalyseur, ce procédé consistant en substance à diriger les mélanges d'hydrogène et d'oxydes de carbone sur le catalyseur avec un faible débit.

2° Un mode d'exécution du procédé défini

sous 1°, consistant à utiliser des masses de contact qui renferment des composés oxygénés du potassium.

SOCIÉTÉ

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK.

Par procuration :

BÉLAT.