

BREVET D'INVENTION.

XIV. — Arts chimiques.

6. — DISTILLATION. — FILTRATION. — ÉPURATION DES LIQUIDES
ET DES GAZ.

N° 598.447

2622

Procédé et dispositif pour la production synthétique des alcools supérieurs et leur séparation.

M. GEORGES PATART résidant en France (Seine).

Demandé le 9 avril 1925, à 15^h 2^m, à Paris.

Délivré le 28 septembre 1925. — Publié le 16 décembre 1925.

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° 293.787 du 8 mars 1913) 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° 581.816 du 19 mai 1924) qu'on peut obtenir, dans des conditions analogues, concurremment avec l'alcool méthylique, des produits huileux insolubles ou malsolubles 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 3,000 litres (mesurés à la pression atmosphérique) par kilogramme de masse catalytique et par heure, et 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 (demande de brevet français déposée le 17 février 1925 pour « Procédé de production synthétique des alcools supérieurs »). Mais, en général, les produits insolubles ou malsolubles dans l'eau, obtenus par les procédés ci-dessus rappelés, sont constitués par des mélanges variables et complexes d'alcools supérieurs, d'hydrocarbures, d'aldéhydes, de cétones, d'éthers-sels et d'autres composés (voir la composition extraordinairement complexe des mélanges ainsi obtenus, dans Brennstoff-Chemie, vol. IV, p. 281-1923). D'un tel mélange il est difficile, sinon impossible d'extraire des produits d'une pureté suffisante pour être industriellement exploitables; d'autre part, la couche aqueuse inférieure du condensat renferme des quantités importantes d'alcool méthylique.

Or, on a trouvé, par la présente invention, qu'on peut obtenir, comme produit principal et presque exclusif, de la réaction de réduction des oxydes de carbone, un mélange d'alcools supérieurs, complètement exempt d'hydrocarbures ou d'autres dérivés de ceux-ci, sans que la formation d'alcool méthylique soit prépondérante, ni même importante, avec les 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 trouvé, 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.

Ces résultats ne peuvent être obtenus, suivant la présente invention, que si les précautions suivantes sont prises pour la préparation du catalyseur et la conduite de l'opération :

1° La masse catalytique est constituée par un ou plusieurs oxydes métalliques favorisant, d'après les travaux déjà connus, la formation synthétique de l'alcool méthylique comme produit principal de la réaction (tels que les oxydes d'argent, de cuivre, de zinc, de manganèse, de molybdène, d'uranium, de vanadium, etc.) auxquels on incorpore très intimement un ou plusieurs oxydes alcalins ou alcalino-terreux, ces oxydes étant pris exclusivement sous forme de sels définis et en combinaison avec des oxydes métalliques à caractère acide tels que des chromates, manganates, molybdates, tungstates, vanadates, etc. de sodium, potassium, baryum, etc.; les composants de la masse catalytique sont mesurés, d'après la présente invention, 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 de métaux proprement dits entrant dans la composition de la masse catalytique; pour les oxydes 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.

2° Ce n'est que si l'incorporation intime des composants de la masse catalytique est entièrement obtenue par les moyens les plus énergiques et les plus efficaces que l'on obtiendra, d'une façon sûre et durable, les résultats ci-dessus annoncés avec un rendement élevé et une composition constante du produit

de la réaction, composé presque exclusivement d'alcools supérieurs, en particulier des alcools propyliques, butyliques et amyliques sans que l'alcool méthylique se forme que comme produit tout-à-fait secondaire et représentant à peine un dixième du total.

Pour obtenir cette incorporation intime on pourra par exemple, suivant la présente invention, malaxer longuement et énergiquement le mélange des composants avec 10 % d'une solution à 10 ou 20 % 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 m/m de largeur et de 3 à 4 m/m de largeur, 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, suivant la présente invention, 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.

3° On évitera absolument, suivant la présente invention, d'opérer le mélange des composants par fusion de l'un ou de plusieurs d'entre eux ou de les calciner après séchage. Ces procédés, bien que recommandés par la totalité des publications pour l'emploi de catalyseurs à base d'alcalins dans la réaction en question, ont pour effet de réduire le rendement de la masse catalytique, d'exiger pour son fonctionnement une température plus élevée et de favoriser la production de produits parasites.

4° Le mélange gazeux sera, avantageusement, 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 ou hydrogénéés 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.

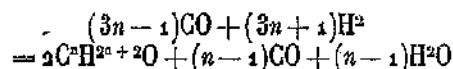
5° Il est important, sinon indispensable, pour la mise en œuvre industrielle du procédé, de fonctionner en circuit fermé, c'est-à-dire en ramenant, sous pression maintenue, sur la masse catalytique, les gaz non combinés : dans ces conditions il est avantageux, suivant la présente invention, d'éliminer 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 utilisera la très haute pression à laquelle le mélange gazeux est généralement soumis dans les synthèses de ce genre pour liquéfier, par refroidissement au degré voulu, l'acide carbonique existant dans le mélange gazeux quittant le récipient de condensation des alcools et de l'eau de manière à ramener le taux d'acide carbonique à 2 ou 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.

Il ne se forme pas, au cours de la réaction, d'autres produits gazeux en quantités notables; le méthane n'apparaît qu'en quantités très faibles et pourrait d'ailleurs être éliminé comme l'acide carbonique.

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 une couche inférieure aqueuse (densité: 0,925 à 0,940), cette dernière représentant environ les deux tiers du volume total. La couche supérieure étant décantée, on traitera 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 décantera et joindra à la portion déjà initialement décantée. Celle-ci sera traitée par le carbonate de potasse qui lui enlèvera l'eau qu'elle contient encore; elle sera 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 3 cinquièmes environ) sont formés 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 liquides recueillis et du mélange gazeux après réaction, on peut admettre que celle-ci correspond approximativement à l'équation :



Les alcools obtenus correspondant, pour la majeure 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 correspond à peu près exactement à la composition moyenne du « gaz à l'eau » industriel.

La déshydratation complète avant rectification est nécessaire, suivant la présente invention, 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.

Dispositif industriel. — Le dispositif ci-après permet de réaliser industriellement le procédé précédemment décrit; il est donné à titre d'exemple et sans qu'il puisse limiter la portée de l'invention. Les explications qui vont suivre se rapportent au dessin de la

planche unique, jointe à la présente description.

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 4 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 par 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 4 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 4, sert 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 gazeux 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 un 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 43-42 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 du 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 12 par 34 — après déshydratation totale sur le carbonate de potasse — sur la première colonne 54 de

Patelier de rectification. La solution saline évacuée par 43 ou 44 est distillée séparément pour en extraire les alcools solubles qu'elle contient; elle peut être réemployée à nouveau 5 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 en 19, se réchauffer dans le 2° compartiment 10 où il entre par 48 pour 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 15 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 éthyléniques 20 correspondants et transformer ces derniers, par hydrogénation catalytique sous pression, en carbures saturés; d'autre part, les alcools eux-mêmes peuvent, par déshydrogénation 25 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 corres- 30 pondants. Le procédé suivant l'invention constitue donc un ensemble de moyens très simples et peu coûteux de produire en quantité presque illimitée, sans dépense de réactifs accessoires, en n'employant, comme unique 35 matière première, que les gaz les plus communs dérivés de la houille, 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 40 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 45 dernière constituent d'ailleurs d'excellents combustibles liquides pouvant concurrencer les huiles de houille ou de pétrole.

RÉSUMÉ.

L'invention a pour objet :

50 1° Un procédé pour la synthèse catalytique des alcools dits « supérieurs » jusqu'aux homo-

logues les plus condensés, en quantité relativement très prépondérante par rapport aux alcools légers (méthylique et éthylique), par 55 réduction des oxydes de carbone, à haute température et sous pression élevée, ce procédé consistant essentiellement à préparer les masses de contact au moyen d'oxydes alcalins ou alcalino-terreux, mis en œuvre exclusivement sous forme de sels définis tels 60 que chromates, manganates, molybdates, tungstates, uranates, vanadates de potassium, sodium, rubidium, baryum, etc., incorporés de la façon la plus intime à d'autres oxydes ou métaux et en proportions telles 65 que, dans la composition de la masse de contact, le nombre des atomes du métal alcalin soit au moins égal à la moitié du nombre total des atomes des métaux proprement dits, cette proportion pouvant être réduite au 70 quart pour les métaux alcalino-terreux divalents.

2° L'exécution du procédé ci-dessus consistant :

a) À soumettre les éléments constituant 75 la masse de contact à une trituration ou à un malaxage des plus énergiques soit par trituration sous des meules lourdes (1,500 kilos au minimum), soit par malaxage avec une solution de dextrine ou de gomme adragante, 80 suivis d'un essorage, d'un grenage et d'un séchage à reflux à une température ne dépassant pas 300° C., sans fusion ni calcination;

b) À maintenir la masse catalytique à une 85 température inférieure à 400° C.;

c) À opérer en circuit fermé avec élimination continue de l'acide carbonique formé dans la réaction après que chaque passage sur le catalyseur de façon que le taux de ce 90 produit ne dépasse jamais 2 à 3 % dans le gaz soumis à la catalyse, la même règle s'appliquant au méthane formé le cas échéant.

3° L'exécution des procédés ci-dessus (et en général des synthèses catalytiques gazeuses 95 sous pression à température élevée) au moyen d'un dispositif comportant des réfrigérants condenseurs à plusieurs compartiments ou en nombre suffisant dans lesquels on opère, successivement et d'une façon méthodique et 100 continue, la récupération de la chaleur contenue dans les gaz sortant de la catalyse pour le réchauffage des gaz devant réagir, la vo-

l'utilisation des produits de condensation à rectifier, la condensation à l'état liquide de ces derniers, ainsi que de l'acide carbonique (ou du méthane) formé dans la réaction avec récupération du froid mis en œuvre pour ces condensations par l'évaporation des produits liquéfiés.

4° Une variante consistant à déshydrater complètement les produits condensés en vue

de leur séparation par rectification par l'emploi de solutions salines refroidies et de carbonate de potasse dans des récipients pouvant servir préalablement à la détente et à la récupération des gaz dissous.

5° Les alcools obtenus par les procédés ci-dessus, ainsi que leurs dérivés.

GEORGES PATART.

