

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

578

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 657.124

Perfectionnements à la synthèse catalytique des alcools aliphatiques.

Société : E. I. DU PONT DE NEMOURS AND C^o résidant aux États-Unis d'Amérique.Demandé le 6 juillet 1928, à 16^h 20^m, à Paris.

Délivré le 11 janvier 1929. — Publié le 17 mai 1929.

L'invention est relative à un procédé de synthèse catalytique des alcools supérieurs de la série aliphatique, c'est-à-dire aux alcools plus élevés que le méthanol, et elle est relative plus spécialement à un procédé de fabrication des alcools supérieurs dans lequel on utilise de grands débits des gaz réactionnels.

Dans la forme continue dans laquelle le procédé de synthèse des alcools supérieurs est exécuté, les gaz sortants peuvent être remis en circulation, ou bien on peut les faire passer au-dessus de différents catalyseurs en série, de sorte que le facteur de rendement important n'est pas le pourcentage de la transformation à chaque passage mais le rendement « espace-temps » c'est-à-dire la quantité de produit obtenu par unité de volume de masse de contact et par unité de temps. L'importance considérable de ce rapport au point de vue économique résulte du fait qu'une grande partie des frais de fabrication du produit est constituée par des charges constantes se rapportant aux appareils à haute pression nécessaires, qui sont très coûteux.

L'inventeur a effectué des expériences nombreuses dans cette branche et a découvert un procédé dans lequel ce facteur économique important peut être facilement contrôlé de telle sorte que le rendement en alcools supérieurs, par unité de volume

et de temps, peut être constamment maintenu au maximum pour le catalyseur employé. On a trouvé que le rendement en alcools supérieurs, par unité de volume et de temps, augmente notablement lorsqu'on emploie de grands débits pour les gaz réactionnels, et que cette augmentation se poursuit lorsque les débits augmentent. Le débit sera défini comme étant le volume de gaz, mesuré dans des conditions déterminées de température et de pression, qui entre dans la zone de réaction (le catalyseur) par unité de volume de catalyseur et par heure. Lorsque l'oxyde de carbone et l'hydrogène sont combinés en présence d'un catalyseur avec un grand débit des gaz, on obtient, soit du méthanol sensiblement pur, soit un mélange de méthanol et d'alcools supérieurs, suivant la nature du catalyseur employé. Les catalyseurs connus ne donnent pas seulement des alcools supérieurs, car il existe toujours une quantité plus ou moins grande de méthanol suivant la nature du catalyseur et les conditions de l'opération. Généralement, le catalyseur pour alcools supérieurs envisagé dans le procédé suivant l'invention est obtenu par la modification d'un catalyseur pour le méthanol et l'inventeur a constaté que la formation de ce catalyseur, apparenté au catalyseur pour le méthanol, constitue une base appropriée pour arriver à une conception claire des

débits de gaz les plus avantageux devant être employés dans l'application de l'invention, ainsi que pour donner une définition convenable de ces débits et des limites les plus favorables de ceux-ci.

On sait que la réaction qui fournit le méthanol est une réaction réversible et, par conséquent, atteint un équilibre, mais les réactions qui donnent les alcools supérieurs ne sont pas complètement connues et peuvent ne pas être réversibles, au sens habituel du mot, de sorte qu'il est préférable d'utiliser la réaction du méthanol comme prototype pour spécifier les débits les plus favorables dans la synthèse des alcools supérieurs. Cette réaction du méthanol étant donc réversible, elle atteindra un équilibre si un temps suffisant lui est laissé. Comme le procédé est effectué d'une façon continue, le temps d'équilibre de la réaction peut être déterminé en diminuant la vitesse du gaz, tout en maintenant les autres conditions constantes jusqu'à ce que la composition du gaz sortant indique que la transformation en méthanol a atteint à peu près son maximum. C'est le débit des gaz à ce moment qui sera désigné comme le «débit d'équilibre». Ce débit d'équilibre avec le catalyseur pour le méthanol, en vue de la formation du méthanol, constitue une base appropriée pour définir les débits de gaz les plus avantageux en vue de la production d'alcools supérieurs, lorsque le catalyseur pour le méthanol est transformé en catalyseur pour alcools supérieurs, généralement par addition d'un sel de potassium.

L'inventeur a noté les rendements par unité de volume et de temps du condensat brut, du méthanol et des alcools supérieurs, en regard des temps de contact, lesquels dépendent évidemment des débits, et on a constaté que la courbe remonte vers le haut en passant du temps d'équilibre au temps

de contact minimum correspondant au débit maximum pouvant être réalisé en pratique. En outre, en suivant cette courbe dans la direction des vitesses ou débits croissants, il existe généralement un point critique au-delà duquel la courbe remonte plus rapidement vers le haut, indiquant ainsi une augmentation marquée du rendement par unité de volume et de temps dans la région des débits plus élevés. On désignera le débit en ce point, sous le nom de «débit critique» et l'inventeur a découvert que ce débit critique est en général plus de cinq fois plus grand que le débit des gaz au point d'équilibre dans la production de méthanol.

Dans les exemples suivants de l'invention, on a décrit certains modes d'application de ces principes pour la production d'alcools supérieurs.

Exemple 1. — On prépare une masse de contact très active en calcinant doucement du chromate basique de zinc et d'ammonium précipité et on incorpore le chromate basique de zinc résultant à environ 15 o/o de son poids de chromate de potassium; le mélange est comprimé en tablettes de forme appropriée. On fait passer un mélange gazeux comprenant environ 35 o/o en volume d'oxyde de carbone, 50 o/o environ d'hydrogène et 15 o/o environ de gaz inerte à une pression d'environ 280 atmosphères sur un décimètre cube de masse de contact contenu dans un récipient approprié, résistant à la pression, avec revêtement en cuivre, et maintenu à une température de 450 degrés C. On fait passer ce mélange aux différentes vitesses indiquées ci-dessous. Le tableau montre la production à la fois de méthanol pur et d'alcools supérieurs produits par décimètre cube de catalyseur et par heure à différents débits (définis ci-dessus). Le pourcentage d'alcools supérieurs dans le distillat brut est également indiqué.

DÉBITS en litres.	MÉTHANOL en litres.	ALCOOLS SUPÉRIEURS en litres.	ALCOOLS SUPÉRIEURS à l'équilibre à la totalité des alcools.
10.000	0,27	0,25	48
20.000	0,47	0,36	48
40.000	0,65	0,45	43
70.000	0,70	0,55	44

Avec ce catalyseur et dans ces conditions on obtient le méthanol et les alcools supérieurs dans les conditions les plus économiques, en opérant à des débits de 40 m³ de gaz par décimètre cube de catalyseur et par heure ou davantage.

Exemple 2. — Si on utilise un catalyseur au chromite de zinc, contenant environ 6 o/o de potassium sous forme de sulfate de potassium, dans les conditions indiquées dans l'exemple 1, à environ 450° C. mais à une pression de 1.000 atmosphères, on obtient 0,66 litres d'alcools supérieurs par décimètre cube de catalyseur et par heure, en même temps qu'un volume considérable de méthanol, lorsque le gaz, ayant la composition de l'exemple 1, passe sur le catalyseur avec un débit de 30 m³ à l'heure, mesurés à la température normale et à la pression atmosphérique; mais si le débit du gaz augmente jusqu'à 65 m³ par heure, on obtient 1,36 litres d'alcools supérieurs avec une augmentation correspondante dans la production du méthanol. Si l'on fait passer 100 m³ de gaz sur le catalyseur par heure, la production d'alcools supérieurs atteint 2,1 litres par heure. Avec un tel catalyseur, à une pression de 1.000 atmosphères, il est préférable d'opérer avec un débit d'au moins 100 m³ de gaz par décimètre cube de catalyseur et par heure.

Exemple 3. — En opérant avec une masse de contact préparée par réduction d'un mélange d'un équivalent d'oxyde de zinc et d'un équivalent de chromate de potassium à 475° C. et à 225 atmosphères, on obtient, à partir du gaz à l'eau, environ 0,3 litres d'alcools supérieurs par décimètre cube de catalyseur, en opérant avec un débit de 20 m³. Si le débit passe à 40 m³ à l'heure, le rendement devient environ 0,5 litres. Avec un tel catalyseur, il est préférable d'opérer à un débit d'au moins 40 m³ de gaz par décimètre cube de catalyseur et par heure.

Dans l'application de ces procédés, il est préférable d'incorporer du potassium ou un autre métal alcalin au catalyseur. Les gaz passent à des températures et des pressions élevées sur le catalyseur et avec un débit au moins égal au débit critique.

L'application de ces observations est de la plus grande importance au point de vue pratique. En ne perdant pas de vue l'importance capitale de l'augmentation du rendement « espace-temps » du produit, il est évident, qu'en vue des résultats obtenus par l'inventeur, pour un groupe quelconque donné de conditions, telles que température de l'opération, nature de la masse de contact, etc., on obtiendra le rendement « espace-temps » maximum en alcools supérieurs, et par conséquent le prix minimum du produit, si l'on opère avec le débit maximum compatible avec l'installation. Il est d'une importance particulière que le débit soit augmenté au-dessus du débit critique. L'inventeur a constaté, comme indiqué ci-dessus, que le débit critique est généralement supérieur à 5 fois le débit libre pour le méthanol.

Étant donné qu'il existe de nombreuses façons, en apparence très différentes les unes des autres, de réaliser l'invention, celle-ci n'est pas limitée à la description qui précède ni aux exemples d'écrits.

RÉSUMÉ.

L'invention a pour objet un procédé de synthèse catalytique des alcools supérieurs à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, remarquable notamment en ce qu'on opère avec des débits gazeux supérieurs à cinq fois le débit pour lequel, dans la synthèse du méthanol, on atteindrait sensiblement l'équilibre dans les conditions de température et de pression utilisées dans le procédé, en présence d'un catalyseur pour le méthanol, le catalyseur du méthanol étant sensiblement le même que le catalyseur pour les alcools supérieurs, sauf que le premier des deux ne contient sensiblement pas de métal alcalin ou ne contient sensiblement pas de catalyseur pour les alcools supérieurs ou de matières quelconques favorisant leur formation; le débit utilisé est par exemple, supérieur à 40 m³ par heure.

Société : E. I. DU PONT DE NEMOURS AND C^e.

Par procuration :
LAVOIX, MOSÈS ET GENET.