

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 842.463

1526

Procédé pour épurer le méthanol synthétique.

Société dite : I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 22 août 1937, à 14^h 38^m, à Paris.

Délivré le 6 mars 1939. — Publié le 13 juin 1939.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 10 septembre 1937. — Déclaration du déposant.)

Il est compliqué et coûteux d'obtenir un méthanol correspondant par sa pureté au produit marchand à partir du produit brut qu'on tire synthétiquement de manière connue des oxydes du carbone et de l'hydrogène sous pression, le cas échéant avec obtention concomitante d'alcools supérieurs, ou en faisant réagir avec de la vapeur d'eau sur des catalyseurs l'éther diméthylque qu'on recueille lors de cette synthèse en outre du méthanol. Il est vrai que par distillation on peut éliminer la plupart des constituants étrangers, si bien qu'on obtient un produit directement utilisable, par exemple pour l'alimentation des moteurs, mais ce produit n'en renferme pas moins toute une série de constituants, notamment non saturés, d'odeur désagréable, qui nuisent fortement à son utilité, par exemple comme solvant ou anti-gel.

Suivant un procédé connu, on parvient à éliminer ces substances et à recueillir un produit correspondant au méthanol pur du commerce en traitant le méthanol synthétique en présence d'eau au moyen de permanganate ou de chlorure de zinc. Toutefois, ce dernier ayant une action fortement corrosive, on ne peut mettre ce procédé en œuvre que dans de coûteux appareils faits de matériaux non corrodables, en particulier d'aciers à haute teneur. Il est vrai

qu'au moyen du seul permanganate on obtient une large élimination des impuretés, mais cela ne suffit pas entièrement. D'autres agents oxydants, comme l'eau oxygénée, les perborates et les percarbonates, ne peuvent eux-mêmes pas enlever au produit synthétique son odeur désagréable. Lorsqu'on emploie des persulfates comme agents d'oxydation, il se forme des mercaptans qui rendent l'odeur du produit encore plus mauvaise.

Or on a trouvé qu'on peut vaincre les difficultés susénoncées en ajoutant en petite quantité de l'acide chromique au méthanol synthétique qu'il s'agit d'épurer.

On emploiera d'une façon particulièrement expédiente une colonne distillatoire fonctionnant en continu dans laquelle on introduira à une hauteur déterminée, à peu près au milieu de la colonne, là où le méthanol à épurer contient encore une proportion considérable d'eau, une solution aqueuse diluée d'acide chromique en quantité telle que l'eau qui s'écoule à l'extrémité inférieure de la colonne soit faiblement acide ou presque neutre.

Comme l'acide chromique rend le fer passif, on peut effectuer l'opération dans des récipients de fer quelconques sans qu'ils soient attaqués. L'action oxydante de l'acide chromique se limite aux impuretés et il

Prix du fascicule : 10 francs.

ne se produit pas, du moins dans une mesure décelable, une oxydation supplémentaire nuisible, par exemple avec formation d'aldéhyde formique ou de CO_2 .

5 Par ce procédé très simple et peu coûteux à mettre en œuvre on obtient à partir du produit de synthèse un méthanol absolument parfait quant à son odeur.

Exemple 1. — Epuraton d'un méthanol obtenu par l'action de la vapeur d'eau sur un éther diméthylque isolé par distillation du méthanol synthétique brut.

10 Dans une colonne à étages avec cloche, de 600 mm. de diamètre et composée de 65 étages à cloche, injecter à hauteur du 20^e étage et par heure 800 litres d'un mélange de méthanol et d'eau préalablement porté à une température de 90° C. et contenant environ 40 % de méthanol. Du sommet de la colonne s'échappent par 20 heure environ 320 litres de méthanol, et

l'eau est soutirée du bas de la colonne à une température de 103° C.

Le tableau ci-après montre les résultats qu'on obtient par la seule distillation du 25 méthanol sans adjonction d'un agent oxydant (colonne II) tandis que la colonne III donne le résultat qu'on obtient en distillant le même méthanol qu'on a toutefois traité au moyen d'une solution aqueuse de 30 permanganate de potassium avant de le distiller. Enfin, la colonne IV montre les valeurs qu'a données ce même méthanol lorsque, suivant l'invention, on l'a traité en lui ajoutant par heure à hauteur du 35 27^e étage de la colonne, c'est-à-dire là où il présente encore une teneur en eau considérable, une solution aqueuse à 2 % de 200 gr. d'anhydride chromique (CrO_3).

A titre comparatif, la colonne 1 donne 40 les valeurs pour le méthanol pur du commerce.

	MÉTHANOL PURÉ DE L'ÉTHÉR DI-MÉTHYLIQUE			
	I	II	III	IV
Densité	0,7918	0,792	0,792	0,792
Indice de brome*	0,9	3,5	1,0	0,8
Acétone %	0,007	0,010	0,0030	0,0022
Teneur en fer (mg/lt.)	0,1	0,1	0,1	0,1
Stabilité au permanganate**	40 min.	2 min.	11 min.	41 min.
Réaction à INH_3	négative.	tracé.	négative.	négative.
Odeur	parfaite.	mauvaise.	mauvaise.	très bonne.

* On a déterminé l'indice de brome de la manière suivante : à 100 cme. de méthanol à examiner on ajoute goutte à goutte une solution de 18,3 gr. de brome pour 1000 cme. d'acide acétique à 50 % jusqu'à ce que se produise une faible coloration jaune. L'indice de brome donne le nombre de centimètres cube de cette solution qui sont nécessaires pour colorer en jaune. Comme solution comparative pour cette coloration on emploie une solution de 0,05 gr. de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dans 100 cme. d'eau distillée.

** La stabilité au permanganate de potasse a été déterminée comme suit : On mélange 100 cme. du méthanol à étudier avec 1,5 cme. d'une solution aqueuse à 1:100 de permanganate de potassium. On place le récipient contenant le mélange dans un bain-marie constamment maintenu à une température de 17 à 18° C. Le temps que met la coloration rouge à disparaître est la mesure de la stabilité au permanganate.

La comparaison des résultats d'examen 45 exposés dans le tableau conduit à ce qui suit :

Le produit (II) obtenu par distillation du méthanol synthétique sans adjuvant correspond déjà, il est vrai, par certains points 50 et d'une manière assez considérable au produit pur du commerce (I), de sorte qu'il est utilisable, à maintes fins, entre autre aussi pour la préparation de l'aldéhyde formique. L'indice de brome et la stabilité 55 au permanganate sont toutefois plus mauvais que pour le méthanol pur, et en particulier la mauvaise odeur est nuisible pour un grand nombre d'usages. On obtient une

amélioration par le traitement au moyen de permanganate (III), mais le méthanol 60 même épuré de cette manière demeure encore sensiblement inférieur au méthanol pur du commerce.

Le méthanol traité suivant le présent procédé (IV) est au contraire absolument 65 équivalent sous tous les rapports au méthanol du commerce.

Exemple 2. — Dans une colonne à étages avec cloche, de 400 mm. de diamètre et comprenant 40 étages, injecter par heure 70 à hauteur du 20^e étage 100 litres d'un méthanol brut obtenu à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène sous une pres-

sion de 200 atm., à température élevée en présence d'un catalyseur à base d'oxyde de zinc et d'oxyde de chrome, méthanol qu'on aura débarrassé des constituants gazeux et de l'éther diméthylé. Au 30^e étage, introduire en même temps et par heure 4 litres d'une solution aqueuse à 2 % d'acide chromique. Le méthanol complètement anhydre qui s'échappe du sommet de la colonne se distingue de celui qu'on obtient par simple déshydratation par son odeur pure et parfaite.

RÉSUMÉ :

1^o Procédé pour épurer le méthanol synthétique, consistant à lui ajouter, à titre d'agent oxydant, une petite quantité

d'acide chromique;

2^o Lors de la distillation du méthanol à épurer, on ajoute dans la colonne, de préférence à peu près au milieu de celle-ci, une solution aqueuse d'acide chromique en quantité telle que l'eau qui s'écoule de l'extrémité inférieure de la colonne soit légèrement acide ou presque neutre;

3^o A titre de produit industriel nouveau, le méthanol synthétique épuré par le procédé ci-dessus défini, ainsi que son application industrielle.

Société dite : I. G. FARBENINDUSTRIE
AKTIENGESELLSCHAFT.

Per procuraçon :

BÉRAY.