

BREVET D'INVENTION

Cr. 14. — Cl. 1.

N° 996.442



479

Procédé pour la préparation du méthanol.

Société dite : DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDEANSTALT vormalis ROESSLER
résidant en Allemagne.

Demandé le 30 septembre 1949, à 15^h 25^m, à Paris.

Délivré le 29 août 1951. — Publié le 19 décembre 1951.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 1^{er} octobre 1948. — Déclaration du déposant.)

Il est connu de préparer le méthanol par synthèse en partant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, c'est-à-dire du « gaz dit de synthèse », à des pressions relativement élevées de 200 à 700 kg/cm² par exemple, au-dessus de la pression atmosphérique, et à des températures de 350 à 400° C et plus. Pour la mise en œuvre d'une synthèse à haute pression de ce genre, il est nécessaire de vaincre certains difficultés concernant les appareils, et même la matière dont ils sont faits. Un inconvénient consiste également en ce qu'il n'est pas possible d'éviter les réactions secondaires pendant la conversion du gaz de synthèse en méthanol dans les conditions de la synthèse à haute pression. Par exemple, le gaz de synthèse est contaminé d'une manière gênante par le méthane formé et par des hydrocarbures supérieurs. Étant donné que la présence de ses sous-produits peut contrarier la conversion, ces impuretés doivent être éliminées lorsque les gaz circulent en circuit fermé, ce qui entraîne une perte correspondante de gaz. De plus, le méthanol formé est également contaminé par des sous-produits, tels que le diméthyléther, le fer-carbonyle, les alcools supérieurs, etc., ce qui rend plus difficile la préparation.

Or, on a été surpris de constater qu'on peut obtenir de très bons rendements en méthanol en n'utilisant que des pressions moyennes et des températures modérées. Dans un mode de mise en œuvre de ce procédé, on peut opérer en deux phases.

Dans la première phase, on obtient du formiate de méthyle par l'action de l'oxyde de carbone, ou de gaz contenant de l'oxyde de carbone, par exemple du gaz de synthèse, sur une solution alcoolique d'alcoolate alcalin, de préférence sur une solution de méthylate de sodium contenant de l'alcool méthylique. À cet effet, on peut utiliser des températures de 80 à 120° C environ, de préférence de 85 à 100° C, et des pressions de 30 à 50 kg/cm² par exemple. Dans la deuxième phase suivant l'invention, le formiate de méthyle est converti en méthanol en présence de catalyseurs d'hydrogénation et

de gaz hydrogénés, à des pressions similaires à celles de la première phase, et à des températures entre 130 et 170° C. On peut utiliser du gaz de synthèse même dans cette deuxième phase. Pour ce cas, on a trouvé qu'il est avantageux d'opérer avec des débits élevés et en utilisant des catalyseurs oxydiques. On a obtenu de très bons résultats en utilisant des agents de contact en chrome et cuivre dans des proportions sensiblement atomiques, mais au moins de 1 partie de chrome pour 10 parties de cuivre, de préférence sous la forme de chromite de cuivre.

Pour la mise en œuvre de ce procédé, il est indiqué de réunir les deux phases en un cycle. On opère alors avec un excédent important en gaz hydrogéné et contenant de l'oxyde de carbone. Le gaz traversant les deux phases, en l'espèce le gaz de synthèse, entraîne, de la première phase vers la chambre de réaction de la deuxième phase, le formiate de méthyle formé et une fraction de méthanol déjà prévue. Dans ce cas, le gaz en circulation sert également accessoirement à l'évacuation de la chaleur de réaction. Le gaz sortant de la deuxième phase est chargé du méthanol formé qui, dans certaines conditions, peut encore être contaminé d'une faible quantité de formiate de méthyle. Le méthanol est extrait du mélange gazeux par refroidissement, après quoi le mélange gazeux ayant reçu une addition correspondante de gaz frais est réintroduit dans la chambre de réaction de la première phase. Si le méthanol provenant de la deuxième phase contient des quantités gênantes de formiate de méthyle, on peut procéder à une épuration par distillation, et réintroduire directement dans la deuxième phase, en vue de la conversion en méthanol par hydrogénation, les quantités de formiate de méthyle ainsi obtenues.

Étant donné que le formiate de méthyle formé dans la première phase entraîne également dans la deuxième phase une partie du méthanol déjà prévu, il est nécessaire d'éviter une diminution du méthanol dans la première phase, en l'espèce par une

addition appropriée de méthanol obtenu dans la deuxième phase.

Dans un mode de mise en œuvre préféré, le procédé suivant l'invention peut être davantage simplifié si on réunit les deux phases en une seule opération. Dans ce cas, on procède à la conversion de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène en phase liquide dans une solution de méthylate de sodium contenant de l'alcool méthylique et, en suspension, le catalyseur d'hydrogénation, de préférence constitué par du chrome de cuivre.

Pour les matières de départ, on peut utiliser des mélanges gazeux de tous genres contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, par exemple le gaz à l'eau, etc. On obtient encore les résultats les plus favorables avec le gaz de synthèse connu, contenant l'hydrogène et l'oxyde de carbone dans des proportions de 2 : 1. Pour les gaz de départ, il y a lieu de veiller à ce qu'ils soient autant que possible débarrassés d'eau, pour contrarier la formation de formiate de sodium au cours de la conversion. On peut augmenter davantage l'efficacité et la durée des catalyseurs contenant de préférence du cuivre et du chrome en leur incorporant des composés oxydés des métaux alcalino-terreux tels que le baryum, le calcium, le magnésium. Éventuellement, on peut même ajouter des oxydes de métaux lourds tels que l'oxyde de zinc, de cadmium, ou même des matières inertes à grande surface telles que le charbon actif, la silice, la terre de blanchiment, etc.

Quoique la formation du formiate de méthyle ait lieu à des températures d'environ 100° C, et la formation du méthanol, en partant du formiate de méthyle, à des températures plus élevées allant jusqu'à 170° C, on a trouvé que, dans le procédé, en une opération suivant l'invention, on réalise une marche uniforme de la synthèse et de très bons rendements en méthanol si l'on opère à une température entre 100 et 150° C.

Les pressions à utiliser peuvent varier dans des limites étendues. On a obtenu de bons résultats à des pressions moyennes de 30 à 60 kg/cm² environ.

Si le méthanol recueilli dans le procédé en une opération contient des quantités appréciables de formiate de méthyle, celui-ci peut être réintroduit dans la chambre de réaction par distillation fractionnée, mais on peut également l'utiliser d'une autre manière. Éventuellement, on peut intercaler une hydrogénation complémentaire de cette quantité de formiate de méthyle sortant de la chambre de réaction avec le méthanol. Mais, dans tous les cas, une hydrogénation complémentaire de ce genre n'est destinée qu'à la conversion d'un reste de formiate de méthyle en méthanol.

Un avantage important du nouveau procédé consiste également en ce que les réactions secondaires, qui constituent un grave inconvénient dans la synthèse à haute pression, sont largement évitées. Dans

ce cas, on peut augmenter le rendement et simplifier le traitement des produits de conversion. Un effet très favorable consiste également en ce que le formiate de méthyle ne se forme pas, même en faibles quantités.

Le procédé peut être mis en œuvre d'une manière discontinue, mais également continue, et les exemples ci-après donnent quelques détails de cette mise en œuvre, en référence au dessin annexé.

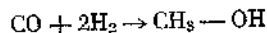
Exemple 1 (fig. 1). — Dans un compresseur 1, on comprime à 40 kg/cm² le gaz de synthèse, composé d'oxyde de carbone et d'hydrogène dans des proportions de 1 : 2, et on le fait passer par un sécheur 2 pour l'introduire dans le gaz en circulation en amont de l'échangeur de chaleur 3. À la sortie de cet échangeur 3, le gaz est chauffé préalablement à une température de 80-85° C dans un échauffeur 4, et passe ensuite dans la colonne de réaction 5. Cette colonne de réaction 5 contient une solution de méthylate de sodium méthanologique qui est maintenue en permanence à une teneur en méthylate de sodium de 2,5 à 3,5 % environ (par rapport au sodium métallique). Une partie de l'oxyde de carbone se transforme à une température de 85-90° C en formiate de méthyle qui est entraîné par le gaz en circulation à travers l'échangeur de chaleur 6, le préchauffeur 7, et le four d'hydrogénation 8. En dehors du formiate de méthyle, et suivant la pression de la vapeur, une partie du méthanol passe également de la colonne 5 dans le four d'hydrogénation 8. La quantité de méthanol passant d'un appareil à l'autre est réglée par un réfrigérateur 9 monté dans la partie supérieure de la colonne de réaction 5. Dans le four d'hydrogénation 8, le formiate de méthyle est hydrogéné en méthanol à une température de 160-170° C. Le produit de réaction passe avec l'excédent du gaz de circulation dans le condenseur 10 à travers les échangeurs de chaleur 6 et 3. Dans celui-ci, le méthanol est condensé et se sépare à l'état liquide dans le séparateur sous pression 11. Le gaz de circulation sort du séparateur sous pression 11 à l'extrémité supérieure, et la pompe de circulation 12 le réintroduit dans le circuit. Le méthanol contenant éventuellement du formiate de méthyle non extrait par hydrogénation est détendu en direction du réservoir en charge 13 et s'écoule ensuite en courant continu dans la colonne de distillation 14. Cette colonne est agencée de telle manière que les faibles quantités de formiate de méthyle non extraites par hydrogénation sortent sous forme de vapeur à la tête de la colonne. Le formiate de méthyle distillé est précipité dans le réfrigérateur 15 et s'écoule à l'état liquide vers une petite pompe de refoulement 16 qui le réintroduit dans le four d'hydrogénation 8. Le méthanol pur recueilli sort du collecteur 17 sous forme de vapeur et passe par le réfrigérateur 18 dans le réservoir 19. Étant donné que le formiate de méthyle formé dans la colonne de réaction 5

absorbe du méthanol, et qu'une autre partie de méthanol est entraînée de la colonne 5 par le courant gazeux vers le four d'hydrogénation 8, une partie du méthanol pur produit doit être réintroduite dans la colonne de réaction 5. Ceci est effectué par la pompe de refoulement 20 à travers l'échauffeur de méthanol 21.

La chaleur de réaction dégagée dans le four d'hydrogénation 8 n'est que partiellement évacuée par le gaz de circulation excédentaire. Le reste de la chaleur d'hydrogénation est évacué par refroidissement à eau sous pression à circulation automatique.

Exemple 2. — Dans un autoclave à agitateur d'une contenance de 450 cm³, on mélange avec une agitation intense 100 g d'une solution de méthylate de sodium à environ 5,8 % par rapport au sodium dissous, avec 30 g d'un agent de contact d'hydrogénation en chromite de cuivre finement pulvérisé. Le chromite de cuivre utilisé pour la réaction a été préalablement traité avec de l'hydrogène à une température de 150-180° C, dans un mélange méthanolique. On porte ensuite l'autoclave à une pression de 50 kg/cm² avec du gaz de synthèse sec, et on augmente lentement la température en agitant. Après une augmentation initiale de la pression, il se produit un abaissement de cette pression par absorption de gaz, abaissement qui commence à environ 60° C. À 100° C, la pression de l'autoclave est ainsi abaissée à 42 kg/cm². On augmente lentement la température à 120° C et on la maintient ensuite constante. L'absorption du gaz s'effectue alors beaucoup plus rapidement. Chaque fois que la pression descend à 100 kg/cm², on la remonte à 100 kg/cm² en utilisant à cet effet du gaz de synthèse sec. Après un fonctionnement de trois heures environ, on supprime le chauffage et on laisse refroidir l'autoclave. Lors du traitement du contenu de l'autoclave par distillation, on constate qu'il s'est formé du méthanol pur. On ne trouve aucun sous-produit quelconque gazeux ou liquide.

Exemple 3 (fig. 2). — La colonne de réaction 1 contient une solution de méthylate de sodium méthanolique à environ 3 % par rapport au sodium métallique, solution qui contient elle-même en suspension un agent de contact en chromite de cuivre finement pulvérisé. À travers cette colonne de réaction, on fait passer à 50 kg/cm² en circuit fermé du gaz de synthèse débarrassé d'eau, provenant de l'échangeur de chaleur 2 à travers le pré-chauffeur 3. Au cours de son passage à travers la colonne de réaction, le gaz de synthèse se transforme suivant la formule :



Le liquide catalyseur circule automatiquement dans la colonne de réaction, étant donné que le gaz de synthèse est injecté sous pression par le conduit central. Le méthanol obtenu de cette manière est évacué en même temps que le gaz circulant en cir-

cuit fermé, cède sa chaleur dans l'échangeur 2, passe à travers le réfrigérateur 4 vers le séparateur 5 qui sépare le courant en liquide et gaz. La pompe de circulation 6 réintroduit le gaz dans le circuit. Si on utilise du gaz sec, le rendement en méthanol obtenu en partant du gaz de synthèse est quantitatif. Il ne se produit aucun sous-produit liquide ni gazeux.

Dans certaines conditions, il peut être avantageux de fermer la colonne de réaction à l'aide d'une partie supérieure élargie. Dans ce cas, le niveau du liquide à l'intérieur de la colonne de réaction peut être réglé de telle manière que ce niveau soit placé à peu près dans le premier tiers de la tête élargie de la colonne. Au-dessus de la surface du liquide, on peut prévoir une couche d'anneaux Raschig, et incorporer dans le dernier tiers de la tête un réfrigérateur à l'aide duquel on peut maintenir constant le niveau du liquide pendant le fonctionnement. Cet agencement de la colonne de réaction permet d'obtenir que le méthanol condensé dans le réfrigérateur ruisselle à travers la couche d'anneaux Raschig et empêche que certaines parties du liquide catalyseur, ou du catalyseur d'hydrogénation en suspension, soient évacuées de la colonne de réaction.

RÉSUMÉ :

1° Procédé pour la préparation du méthanol en partant de mélanges gazeux contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, par formation de formiate de méthyle et hydrogénation de ce formiate de méthyle en méthanol, caractérisé en ce que la conversion a lieu à des pressions moyennes, par exemple de 100 kg/cm², de préférence de 30-60 kg/cm², et à des températures inférieures à 200° C, de préférence entre 80 et 170° C;

2° La formation du formiate de méthyle a lieu dans la phase liquide en présence d'une solution alcoolique d'alcoolate alcalin, de préférence d'une solution de méthylate de sodium méthylalcoolique, tandis que l'hydrogénation est effectuée par l'utilisation de catalyseurs contenant du cuivre et du chrome, de préférence sous la forme de chromite de cuivre;

3° On utilise des mélanges gazeux contenant de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone dans des proportions de 2:1 environ, de préférence sous la forme de gaz de synthèse;

4° La formation du formiate de méthyle et son hydrogénation ont lieu dans deux zones de réaction faisant partie d'un circuit fermé, tandis que le mélange gazeux contenant de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone circule en circuit fermé recevant continuellement un complément, et que la formation du formiate de méthyle a lieu dans une chambre de réaction, en l'espèce une colonne de réaction maintenue à une température de 80 à 120° C, de préférence de 85 à 100° C, une température de 130 à 170° C étant maintenue pour l'hydrogénation consécutive;

5° La formation du formiate de méthyle et sa hydrogénation ont lieu dans une même chambre de réaction et dans la phase liquide, et le mélange gazeux contenant l'hydrogène et l'oxyde de carbone est introduit à des températures de 100 à 150° C dans la solution d'alcoolate alcalin méthyl-alcoolique contenant en suspension un catalyseur d'hydrogénation, tandis que le méthanol formé, contenant éventuellement de faibles quantités de formiate de méthyle, est traité en dehors de la colonne de réaction;

6° Les produits de réaction sortant de la colonne

de réaction sont soumis à une hydrogénation complémentaire en vue de la réduction de formiate de méthyle éventuellement présent;

7° Le formiate de méthyle, éventuellement encore présent dans le méthanol formé, est réintroduit dans le procédé après son extraction.

Société dite :

DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDANSTALT
vormals ROESSLER.

Par procuration :

BLÉRY.

Fig. 1.

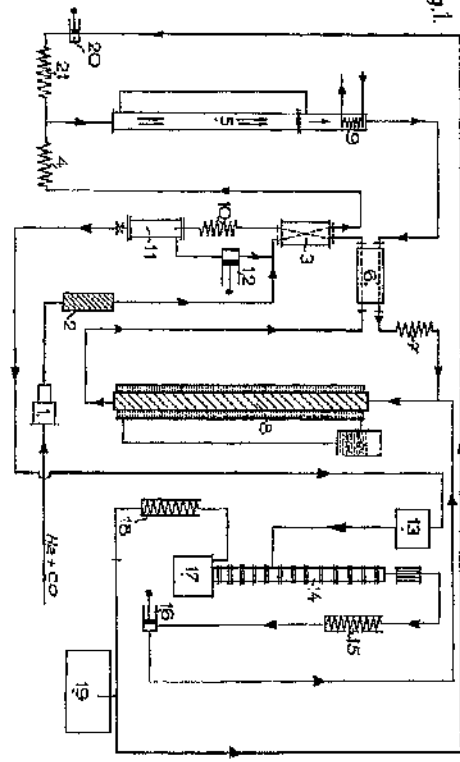


Fig. 2.

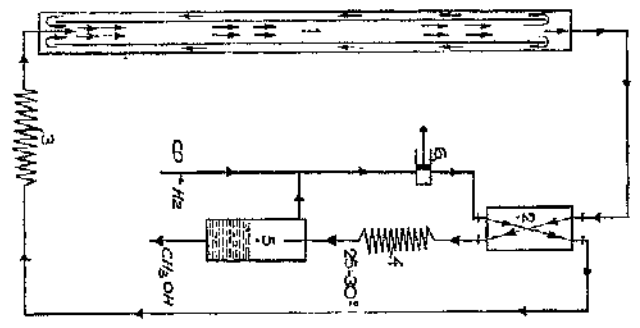
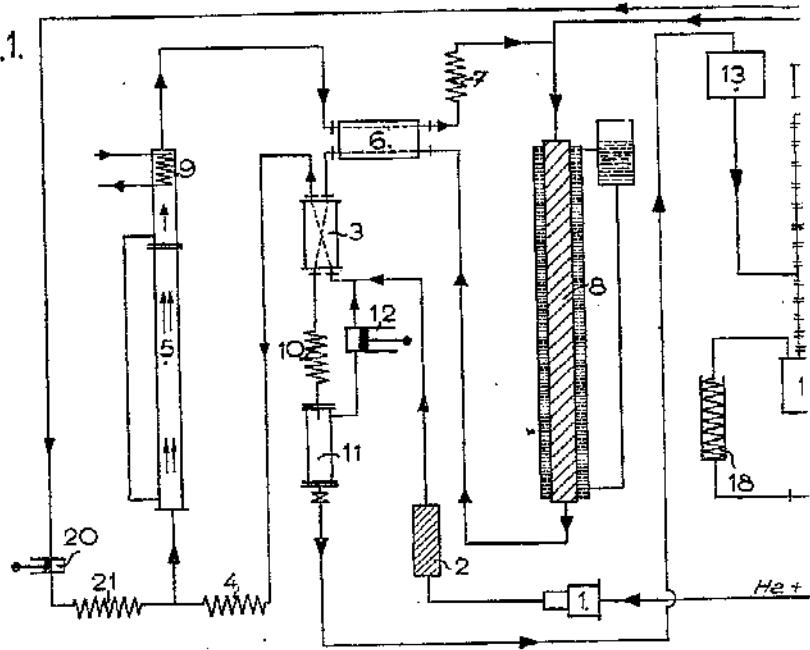


Fig.1.



Société dite :
 die Gold- und Silber-Scheidanstalt
 Vormals Roessler

Pl. unique .

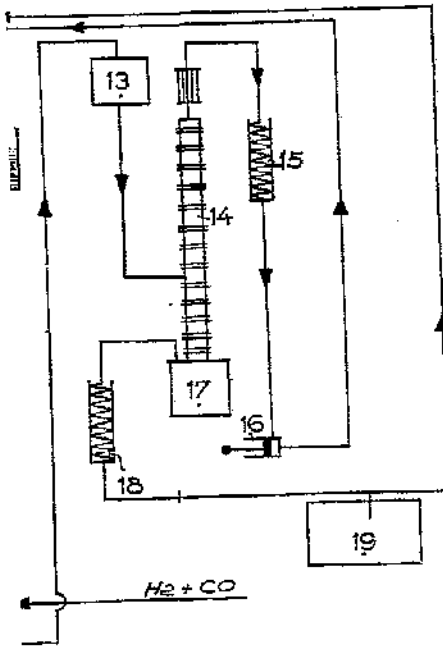


Fig. 2.

