

BREVET D'INVENTION.

XIV. — Arts chimiques.

1. — Produits chimiques.

N° 571.356

2369

Procédé pour la production de composés organiques oxygénés.

Société BADISCHE ANILIN- & SODA FABRIK résidant en Allemagne.

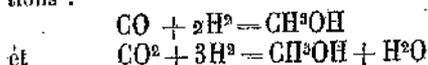
Demandé le 1<sup>er</sup> octobre 1923, à 14<sup>h</sup> 18<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 31 janvier 1924. — Publié le 16 mai 1924.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 28 juillet 1923. — Déclaration du déposant.)

On sait que la réduction de l'oxyde de carbone ou de l'acide carbonique ou de mélanges de ces deux gaz par l'hydrogène ou les hydrocarbures riches en hydrogène, effectués avec le concours de catalyseurs sous pression et à température élevée, fournit des hydrocarbures liquides, généralement accompagnés d'une certaine proportion de composés oxygénés tels qu'alcools, aldéhydes et acides.

Or on a trouvé d'après la présente invention qu'on peut obtenir ces composés oxygénés de grande valeur; notamment l'alcool méthylique; qu'on ne pouvait pratiquement préparer jusqu'à présent que par distillation du bois comme produits principaux ou exclusifs et avec de bons rendements par réduction de l'oxyde de carbone ou de l'anhydride carbonique, si l'on se sert de mélanges gazeux renfermant une quantité prépondérante d'hydrogène ou d'hydrocarbures riches en hydrogène par rapport aux oxydes de carbone, c'est-à-dire renfermant plus d'un volume d'hydrogène ou d'hydrocarbure pour un volume d'oxyde de carbone ou d'acide carbonique, de préférence à peu près la quantité répondant aux équations :



ou encore davantage d'hydrogène, et qu'on utilise en même temps des masses de contact

renfermant des oxydes métalliques qui ne soient pas réductibles en métal dans les conditions de la réaction ou des composés de tels oxydes. Les oxydes non réductibles peuvent s'employer isolément ou en mélanges ou combinés entre eux ou de concert avec d'autres substances quelconques; indifférentes ou douées elles-mêmes d'une action catalytique; par exemple avec des oxydes métalliques aisément réductibles ou avec les métaux correspondants ou avec des métaux dont les oxydes ne sont pas réductibles. On peut citer à titres d'exemples de masses de contact ou de composants de telles masses propres à la réalisation de la présente invention les oxydes, oxydes hydratés ou carbonates des métaux alcalins, alcalino-terreux et terreux, puis par exemple les mélanges ou composés de la magnésie, de l'alumine, etc.; avec les oxydes du plomb, du bismuth, du thallium, du zinc, du cadmium, du cuivre, de l'étain, de l'antimoine, du silicium, du bore, du titane. Les métaux du groupe du fer, soit fer, nickel et cobalt, doivent toutefois être ou tout à fait absents ou n'être tout au plus présents qu'en quantités minimales ou en commun avec d'autres métaux, parce qu'ils provoquent facilement la formation de méthane ou d'autres hydrocarbures.

Les masses de contact, qu'on utilisera généralement sous forme de grains ou de frag-

ments, peuvent être placées sans autres dans le four de contact. Si l'on se sert de catalyseurs mixtes, le mélange intime des composants peut être réalisé des façons les plus diverses, par exemple par précipitation commune ou par fusion commune ou en délayant soigneusement l'un des ingrédients dans le liquide obtenu par dissolution ou par fusion des autres composants. On peut aussi se servir de supports tels que l'amiante, etc.

Les mélanges gazeux mis en œuvre peuvent renfermer un excès très considérable d'hydrogène (éventuellement sous forme d'hydrocarbures), par exemple un excès de 50 % au delà de la théorie ou même plusieurs fois les quantités calculées d'après les équations ci-dessus. Les gaz peuvent être soigneusement épurés et séchés.

Les températures les plus propres à la réalisation de la réaction au moyen des masses de contact qui viennent d'être définies sont en général situées entre 300 et 600°; on peut toutefois, en se servant de masses particulièrement efficaces, opérer encore au-dessous de 300°. La pression sera de préférence maintenue au-dessus de 50 atmosphères et pourra être poussée aussi loin qu'on voudra. En général, la température et la pression sont à régler suivant la masse de contact mise en œuvre. Il est parfois avantageux d'opérer sous de très fortes pressions et éventuellement à des températures relativement élevées. On opérera de préférence en cycle fermé et avec récupération de chaleur, ce qui permet de réduire considérablement le chauffage ou même de le supprimer tout à fait. On maintiendra la composition voulue du mélange gazeux en ajoutant du gaz frais au gaz pur en circulation. On peut toutefois aussi, si on le préfère, opérer sans cycle fermé, par exemple en plaçant plusieurs appareils à la suite l'un de l'autre ou en se servant d'un seul appareil comportant une partie chaude qui renferme le catalyseur et une partie plus froide, dans laquelle se sépare le produit liquide résultant de la réaction.

La séparation de l'alcool méthylique et d'autres composés liquides formés s'effectue de préférence sans supprimer la pression par refroidissement, le cas échéant avec le concours d'appareils favorisant la condensation, par exemple de tours garnies d'anneaux Ras-

chig, etc., ou par lavage à l'eau ou à d'autres liquides appropriés.

*Exemple I.* — Faire passer un mélange gazeux renfermant 75 parties d'hydrogène et 25 parties d'oxyde de carbone sous une pression de 500 à 1000 atmosphères et à une température de 550° sur une masse de contact composée de chaux potassée ou d'un mélange à parties égales de potasse caustique et d'alumine. Le mélange gazeux qui quitte l'appareil abandonné par refroidissement sous pression un liquide composé d'alcool méthylique accompagné éventuellement de faibles quantités d'autres alcools et renfermant souvent un peu d'eau, mais pas de quantités notables de produits huileux. Le gaz résiduel peut resservir par exemple par passage dans un deuxième four de contact, soit directement, soit après addition d'un complément de gaz approprié. La proportion des gaz mis en œuvre peut différer de celle indiquée ci-dessus; leur teneur en oxyde de carbone doit toutefois être plus faible que celle en hydrogène. L'oxyde de carbone peut être remplacé totalement ou en partie par l'acide carbonique, et l'hydrogène peut être accompagné d'un hydrocarbure riche en hydrogène, par exemple de méthane; le mélange peut aussi renfermer des gaz indifférents, par exemple de l'azote.

*Exemple II.* — Diriger un mélange gazeux renfermant 22 % d'oxyde de carbone, 3 % d'acide carbonique, 71 % d'hydrogène et 4 % d'azote, vers 520° et sous une pression de 180 atmosphères, sur du chromate de magnésium ou sur un mélange d'oxyde de plomb et d'alumine, pouvant être encore additionné d'un peu de potasse caustique et mis sous forme de grains. En refroidissant le gaz comprimé ainsi traité, on recueille une abondante quantité d'alcools, principalement d'alcool méthylique.

*Exemple III.* — Diriger un mélange gazeux pur et sec contenant 20 % d'oxyde de carbone, 3 % d'acide carbonique, 4 % de méthane et d'éthane, 70 % d'hydrogène et 3 % d'azote, vers 350 à 400° sous 800 atmosphères de pression, sur une masse de contact composée de magnésie ou d'oxyde de zinc et d'oxyde hydraté ou de carbonate de potassium ou de rubidium. Il se forme principalement de l'alcool méthylique.

*Exemple IV.* — Mélanger très intimement

de l'oxyde de cuivre avec de la poudre d'aluminium, puis enflammer le mélange, soit à l'air, soit dans une atmosphère inerte. Il se forme un mélange intime de cuivre et d'alumine, qui fournit d'excellents rendements en alcool méthylique, si l'on catalyse à son aide un mélange gazeux composé de 90 parties d'hydrogène et de 10 parties d'oxyde de carbone.

On peut aussi utiliser comme catalyseur des mélanges de composés du potassium, du caesium ou du rubidium avec par exemple les oxydes de l'uranium, de l'aluminium, du chrome, du manganèse, ou avec les terres rares telles que les oxydes du cérium, du lanthane, du thorium, du zirconium ou de l'yttrium, ou bien des mélanges ou des composés de l'oxyde de zinc avec l'alumine, l'oxyde de baryum, les terres rares, l'oxyde de chrome, la magnésie, les oxydes de molybdène, de tantale, de titane, de tungstène, ou encore des fils de tungstène renfermant de la thoria, ou du molybdène ou du thorium métalliques renfermant de l'alumine, etc.

On obtient également un catalyseur très efficace en faisant fondre 300 parties de bichromate de potasse et en y introduisant, tout en remuant 100 parties d'oxyde de zinc, les proportions indiquées pouvant toutefois varier dans de vastes limites. En continuant de chauffer, la masse devient visqueuse. On la verse alors sur un plateau métallique, et on la concasse une fois qu'elle s'est solidifiée. On peut en garnir directement le four de contact,

ou on peut d'abord éliminer l'alcali par lessivage à l'eau ou la soumettre préalablement à une réduction. Au lieu d'oxyde de zinc, on peut incorporer au bichromate de potassium fondu les oxydes de manganèse, de thallium, de cérium, d'uranium, de thorium, de zirconium, etc., ou leurs mélanges.

RÉSUMÉ.

L'invention a pour objet :

1° Un procédé pour la production de l'alcool méthylique ou d'autres composés organiques oxygénés, consistant en substance à faire agir sur des mélanges d'oxyde de carbone ou d'acide carbonique ou de ces deux gaz, et d'hydrogène ou d'un hydrocarbure riche en hydrogène, l'hydrogène ou l'hydrocarbure étant en quantité prépondérante, sous pression et à température élevée, des masses de contact renfermant des composés oxygénés de métaux qui ne soient pas réductibles en métaux dans les conditions opératoires adoptées.

2° L'emploi, dans le procédé défini sous 1°, de masses de contact consistant en mélanges d'oxydes non réductibles et d'un métal.

3° Les masses de contact définies sous 1° et 2°, en tant que nouvelles, et leurs applications industrielles.

4° L'alcool méthylique brut ou purifié préparé selon le procédé défini sous 1°.

SOCIÉTÉ BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK.

Par brevets :  
C. BLÉRY.

**Erratum au brevet n° 571.356.**

La mention de priorité étant erronée, il faut substituer les lignes suivantes à celles qui sont placées dans le titre :

**Demandé le 1<sup>er</sup> octobre 1923, à 14<sup>h</sup> 18<sup>m</sup>, à Paris.**

**Délivré le 31 janvier 1924. — Publié le 16 mai 1924.**

(2 demandes de brevet et de brevet additionnel déposées en Allemagne : brevet, le 22 février 1923 ;  
brevet additionnel, le 19 mars 1923. — Déclaration du déposant.)