

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. XIV. — Cl. 6.

N° 605.670

331

Procédé pour la préparation d'alcools et d'autres composés organiques oxygénés.

M. LUIER CASALE résidant en Italie.

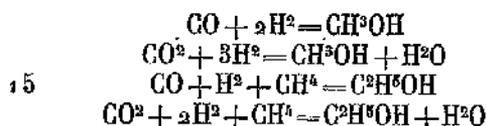
Demandé le 4 novembre 1925, à 13<sup>h</sup> 44<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 20 février 1926. — Publié le 31 mai 1926.

(Demande de brevet déposée en Italie le 28 mai 1925. — Déclaration du déposant.)

L'hydrogène et les hydrocarbures gazeux peuvent réagir avec l'oxyde de carbone et l'anhydride carbonique en donnant lieu à une série de réactions variables suivant les conditions dans lesquelles les dites réactions sont obtenues.

Très importantes au point de vue industriel sont les réactions que les mélanges des dits gaz donnent à l'aide de matières catalysantes; les plus simples d'entre elles sont les réactions conduisant à la formation d'alcool méthylique et d'alcool éthylique, à savoir :



mais avec celles-ci on peut en obtenir de plus complexes donnant lieu à la formation soit d'alcools ayant un nombre maximum d'atomes de carbone soit d'aldéhydes, de cétones et d'acides organiques. On peut même obtenir des amines si le mélange réagissant contient une certaine quantité d'azote.

L'importance industrielle n'est pas limitée aux réactions donnant lieu à la formation d'un composé seul et suffisamment pur afin qu'il soit commercial : on variant convenablement les conditions de travail, c'est-à-dire pression et température de réaction, compo-

sition de la matière catalysante et composition centésimale du mélange réagissant, on peut obtenir comme produit final des mélanges de produits organiques (constitués principalement d'alcools, aldéhydes, cétones et acides organiques) difficiles à séparer dans leurs constituants mais qui peuvent être employés comme on les obtient ou après des manipulations très faciles et peu coûteuses, principalement comme dénaturants de l'alcool éthylique, comme solvants et comme combustibles, soit seulement pour la production de chaleur, soit pour l'éclairage.

Les réactions dont on a parlé plus haut se passent avec diminution de volume et par conséquent on les obtient sous hautes pressions; quant à la température, elle peut varier, suivant les différents cas, dans des limites très étendues et, tandis que certaines fois il est nécessaire de la maintenir à 250° C. environ, on peut même se trouver obligé de travailler au-dessus de 450° C. En tout cas seulement une partie du mélange passé sur le catalyseur réagit et pourtant il est toujours utile de faire passer de nouveau le même mélange sur le catalyseur, après en avoir séparé les composés qui se sont formés. Il est aussi évident qu'il est avantageux que le chauffage du mélange qui doit réagir soit fait par la chaleur du mélange qui a réagi, le complé-

tant, s'il est nécessaire, par un apport ultérieur de chaleur qui peut aisément se faire à l'aide d'un dispositif de chauffage électrique.

Pour préparer en conformité avec un tel procédé les alcools méthylique et éthylique, isolés ou en mélange avec des autres composés organiques oxygénés, on emploie un appareil de catalyse constitué par une série d'au moins quatre tubes concentriques dont le tube central renferme l'espace dans lequel est placé le dispositif de chauffage électrique; dans l'espace intermédiaire compris entre ce tube et le suivant est placé le catalyseur, les autres espaces intermédiaires constituant un récupérateur de chaleur et, dans certains cas, aussi un espace dans lequel on produit une circulation de gaz froid le long de la paroi intérieure du tube externe supportant la pression.

Cet appareil peut aussi être construit de telle façon que pour changer le catalyseur il soit suffisant d'ouvrir les bouchons fermant de petits trous pratiqués dans ses couvercles.

Une des formes d'exécution de cet appareil est représentée, à titre d'exemple, au dessin annexé, dans lequel 1 est le tube externe supportant la pression (et il possède des parois très épaisses); 2, 3 et 4 sont une série de tubes cylindriques divisant l'espace intérieur du tube 1 en quatre régions distinctes respectivement par les numéros 6, 7, 8 et 9. Dans l'espace 6 est placé le dispositif de chauffage électrique, en 7 la matière catalysante, dans les espaces 8 et 9 se trouvent seulement les gaz qui circulent comme suit: ils arrivent à l'appareil par le tube 11 et, après avoir traversé le conduit 12, ils entrent dans l'espace 9 qu'ils parcourent du bas en haut; ici ils sont chauffés par la chaleur absorbée à travers le tube 4 aux dépens des gaz parcourant l'espace 8. Arrivés en haut, ils passent à travers le conduit 13 et de là ils entrent dans l'espace 6 qu'ils parcourent du haut en bas; ils complètent alors leur échauffement à l'aide de la chaleur qu'ils empruntent à l'espace de catalyse 7 (dans ce cas le dispositif de chauffage électrique servira seulement pour chauffer les gaz à la mise en marche) ou à l'aide de chaleur empruntée au dispositif électrique de chauffage ou à l'aide de ces deux chaleurs. Étant ainsi arrivés à la

température de réaction, les gaz entrent dans l'espace 7 qu'ils parcourent du bas en haut et dans cet espace ils viennent à se trouver en contact avec la matière catalysante. Enfin ils parcourent du haut en bas l'espace 8 où, comme il a été dit, ils cèdent leur chaleur aux gaz entrant et enfin ils sortent de l'appareil à travers le conduit 14, pour entrer dans le tube 15 qui les amène au réfrigérant.

Toujours à titre d'exemple, on a aussi représenté par des lignes ponctuées deux des principales variantes que l'on peut introduire dans le parcours des gaz. On peut avoir un tube en plus de ceux dont on a parlé, c'est-à-dire le tube 5 et par conséquent l'espace 10. Dans ce cas les gaz peuvent ou entrer par 11 (comme précédemment) et se partager en deux courants entre les espaces 9 et 10 pour se réunir à travers des trous pratiqués dans la partie supérieure du tube 5, ou entrer dans l'appareil à la partie supérieure par le tube 16 et traverser d'abord l'espace 10 du haut en bas, poursuivant leur chemin en traversant l'espace 9; dans les deux cas les gaz suivent ensuite le même chemin précédemment indiqué.

Pour faciliter l'échange de chaleur entre les gaz qui se trouvent dans les espaces 8 et 9 et les gaz qui se trouvent dans les espaces 6 et 7 la surface des tubes 2 et 4 pourra être augmentée soit à l'aide d'ailettes ou de cannelures, soit à l'aide d'autres dispositifs semblables.

Le tube 3, au contraire, sera construit, si nécessaire, d'une matière ayant une conductivité thermique très limitée.

Comme indiqué sur le dessin, pour décharger la matière catalysante, il suffit d'ouvrir le bouchon 19; pour la charger, il suffit d'ouvrir un ou plusieurs bouchons comme 17 et d'introduire la matière par les conduits 18 placés au-dessous.

Les principaux avantages de l'appareil décrit sont, en plus de la facilité de changer la matière catalysante, l'utilisation rationnelle de l'espace intérieur de l'appareil de catalyse, l'uniformité de température qu'on obtient dans l'espace contenant la matière catalysante, la facilité de maintenir cette température dans les limites voulues et la grande récupération de chaleur. En outre la température du tube externe supportant la pression est très basse

et par conséquent sa résistance mécanique est très élevée.

En employant l'appareil décrit, il est avantageux que les réactions soient obtenues dans un circuit fermé d'appareils qui devra ainsi comprendre un réfrigérant pour compléter le refroidissement des gaz ayant réagi, un ou plusieurs appareils pour séparer les composés formés et un dispositif permettant d'obtenir la circulation des gaz; s'il est nécessaire, on pourra même insérer dans le circuit d'autres appareils, tels que séparateurs d'huile, purificateurs de gaz, etc. Dans ce circuit on admettra continuellement du nouveau mélange en quantité correspondant aux composés séparés et toutes les opérations qui ont lieu dans chaque appareil s'accompliront d'une façon continue.

RÉSUMÉ.

Dans ce procédé pour préparer les alcools méthylique, éthylique et leurs homologues supérieurs, isolés ou en mélange avec d'autres composés organiques oxygénés, à l'aide de réactions catalytiques entre l'oxyde de carbone et l'hydrogène, le mélange réagissant, avant de passer sur le catalyseur, est chauffé d'abord par la chaleur des gaz qui sortent de l'espace de catalyse et ensuite à l'aide de chaleur empruntée à un dispositif de chauffage électrique ou à l'aide de ces deux chaleurs. Ayant ainsi atteint la température de réaction, le mélange passe sur la matière catalysante et cède ensuite la plus grande partie de sa chaleur au mélange entrant dans l'appareil. Toutes les opérations qu'on a ici mentionnées sont produites dans un seul appareil constitué d'au moins quatre tubes cylindriques concentriques, dont le tube central renferme

l'espace dans lequel est placé un dispositif de chauffage électrique; dans l'espace intermédiaire compris entre ce tube et le suivant est placée la matière catalysante tandis que les espaces intermédiaires entre les autres tubes constituent un échangeur de chaleur et, en certains cas, aussi un ou plusieurs espaces parcourus par du gaz froid qui maintient à basse température la paroi inférieure du tube supportant la pression. Cet appareil peut être aussi construit de telle façon que pour changer la matière catalysante il soit suffisant d'ouvrir seulement les bouchons fermant de petits trous pratiqués dans ses couvercles, sans qu'il y ait pourtant la nécessité d'enlever les couvercles ou aucune autre partie de l'appareil.

Au lieu d'oxyde de carbone on peut employer de l'anhydride carbonique ou un mélange d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique; au lieu d'hydrogène on peut employer des hydrocarbures gazeux ou un mélange d'hydrocarbures gazeux et d'hydrogène.

Dans l'exécution de ce procédé, l'appareil de catalyse peut être inséré dans un circuit fermé d'appareils comprenant aussi les appareils destinés à compléter le refroidissement des gaz qui ont réagi, les appareils destinés à condenser et à séparer les composés formés et un dispositif permettant d'obtenir la circulation des gaz à travers le circuit; s'il est nécessaire le circuit comprendra aussi des séparateurs d'huile, des purificateurs de gaz, etc. Dans ce circuit, on introduit continuellement du nouveau mélange en quantité correspondant aux composés séparés et toutes les opérations accomplies dans chaque appareil se produisent d'une façon continue.

L. CASALE.

Par procuration :  
BÉLIER.

