

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 660.678

1233

Procédé pour la production d'alcool éthylique et d'autres composés organiques.

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

Demandé le 29 mai 1928, à 14^h 2^m, à Paris.

Délivré le 25 février 1929. — Publié le 16 juillet 1929.

(3 demandes de brevet et de brevets additionnels déposées en Allemagne : brevet, le 7 juin 1927 ; brevets additionnels, le 7 juillet 1927. — Déclaration du déposant.)

On sait qu'on peut obtenir par voie catalytique aux dépens des oxydes du carbone et de l'hydrogène ou de gaz riches en hydrogène, tels que le méthane, aussi bien des produits organiques oxygénés que des composés exempts d'oxygène, et on a déjà proposé les masses de contact les plus divers propres à ce but, parmi lesquelles il s'en trouve aussi qui renferment les éléments du groupe du fer. L'emploi de catalyseurs de ce genre en présence d'oxydes du carbone est toutefois fort malaisé dans certaines circonstances, surtout lorsqu'on opère avec des unités catalytiques de grande dimension ou sous pression. La réaction qu'on veut réaliser n'a souvent pas du tout lieu ; il se produit au contraire uniquement une formation de méthane ou même un dépôt de carbone.

Or, on a trouvé, d'après la présente invention, qu'on peut obtenir par le traitement catalytique d'oxydes du carbone par l'hydrogène ou les hydrocarbures riches en hydrogène ou par tous deux en présence de catalyseurs qui renferment des éléments du 8^e groupe du système périodique seuls ou associés à d'autres éléments, de façon simple et sans qu'il se produise de réactions parasites, de l'alcool éthylique et d'autres

composés organiques, à condition d'opérer à des températures inférieures à 320° et sous des pressions dépassant 20 atmosphères. L'emploi de masses de contact qui renferment du thallium ou du cadmium ne fait pas l'objet du présent procédé. Il est dans bien des cas recommandable d'utiliser des pressions de 100 atmosphères ou plus ; il est souvent même avantageux, surtout lorsqu'on se sert de mélanges gazeux pauvres en oxydes de carbone, d'avoir recours à des pressions de 300 ou de 1000 atmosphères ou plus.

Les catalyseurs utilisés peuvent être de composition extrêmement variée. On peut se servir de fer, de cobalt, de nickel ou aussi d'autres éléments du 8^e groupe du système périodique, seuls ou sous forme de mélanges, d'alliages ou de combinaisons avec d'autres éléments fournissant des oxydes réductibles ou non réductibles, tels que le cuivre, l'argent, l'or, le zinc, le magnésium, l'aluminium, le chrome, le molybdène, le tungstène, l'uranium, le manganèse, etc., ou avec leurs composés. En général, la présence de cuivre, d'argent et d'or est particulièrement avantageuse. On peut aussi incorporer encore aux masses de contact des alcalis ou des alcalis terreux-

Prix du fascicule : 5 francs.

des proportions de 1 % ou parfois même encore beaucoup moins suffisent pour accroître considérablement l'activité des catalyseurs.

5 Les masses de contact peuvent être préparées des façons les plus diverses. Ainsi, on peut par exemple prendre pour point de départ les oxydes, tels qu'on peut les obtenir en chauffant avec précaution les
10 nitrates; mais on peut aussi précipiter les composants en commun de leurs solutions sous forme d'oxydes hydratés, de carbonates, etc... éventuellement en présence d'un support tel que l'amianta, la pierre ponce, la
15 hauxite, la magnésie, l'oxyde chromique, etc., puis laver avec soin, ou aussi mélanger intimement les oxydes ou les oxydes hydratés, etc... et ne les introduire qu'alors, éventuellement après réduction préalable, dans la
20 chambre de contact. On peut d'autre part aussi se servir de métaux extrêmement divisés, éventuellement après les avoir encore activés par un traitement approprié, par exemple au moyen de lessive alcaline étendue.
25 On obtient des catalyseurs très efficaces, en général extrêmement poreux, en s'adressant aux sels des acides ferro- ou ferri-

cyanhydriques.
Il se forme en général, en dehors de
30 l'alcool éthylique, comme produits accessoires de l'alcool méthylique, des alcools supérieurs et des hydrocarbures solides, liquides et gazeux. L'extraction de l'alcool éthylique des produits de la réaction est
35 très simple, ces derniers consistant généralement en deux couches, dont la supérieure renferme des hydrocarbures accompagnés d'alcools supérieurs et l'inférieure l'alcool éthylique accompagné d'eau et de
40 faibles quantités d'alcool méthylique et d'alcools supérieurs. On peut, par un choix judicieux des conditions opératoires et des catalyseurs, réduire considérablement la teneur en alcools autres que l'alcool éthy-
45 lique et aussi celle en hydrocarbures. Si l'on désire au contraire obtenir des quantités plus importantes de benzines comparativement à l'alcool éthylique, on peut accroître le rendement en produits du premier
50 genre par l'addition au catalyseur d'agents déshydratants, qui anhydrisent l'alcool formé en hydrocarbures liquides en passant par

l'éthylène. Les modes opératoires connus pour la production catalytique de composés aux dépens de gaz notamment aux dépens 55 de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, tels que par exemple la circulation des gaz en cycle fermé, l'épuration préalable des gaz, la séparation des produits de la réaction par refroidissement ou à l'aide de masses 60 d'absorption ou par ces deux moyens, l'épuration des gaz en circulation permanente, ainsi que les dispositifs pour l'évacuation de la chaleur produite par la réaction, etc., peuvent naturellement aussi 65 s'appliquer au présent procédé.

On peut prendre pour point de départ les mélanges gazeux les plus divers, par exemple le gaz à l'eau, le gaz de four à coke, le gaz d'éclairage, le gaz de gazogène, 70 ou leurs mélanges, éventuellement après addition d'oxyde de carbone ou d'hydrogène ou d'autres gaz. Mais on peut aussi soumettre le charbon ou ces hydrocarbures, tels que le gaz naturel, etc., ou des huiles 75 de goudron ou d'autres produits analogues, à une combustion incomplète par l'oxygène ou par des mélanges d'oxygène et de vapeur d'eau et se servir des gaz ainsi produits, après leur épuration et éventuelle- 80 ment après la conversion catalytique d'une partie de l'oxyde de carbone par la vapeur d'eau.

On peut aussi produire l'hydrogène nécessaire à la réaction dans la chambre de 85 contact même, par exemple en remplaçant dans les gaz pris pour point de départ l'hydrogène en totalité ou en partie par la vapeur d'eau, les hydrocarbures légers, tels que le méthane, ou leurs mélanges. 90

Les parties des appareils qui s'échauffent et qui entrent en contact avec les gaz réagissants peuvent être faites en argent, cuivre, bronze au manganèse, chromo-nickel, aluminium, alliages de fer tels que les aciers 95 au chrome, au tungstène ou au manganèse, ferrosilicium, etc., ou bien en fer revêtu d'un enduit résistant à l'action des gaz, notamment de l'oxyde de carbone; mais on peut aussi utiliser dans certaines circon- 100 stances à l'intérieur des appareils des pièces dont la surface consiste en totalité ou en partie en fer libre.

Le rapport des oxydes du carbone à

l'hydrogène ou aux hydrocarbures riches en hydrogène présents dans les gaz réagissants peut varier dans de vastes limites; il peut par exemple s'y trouver des volumes égaux d'hydrogène et d'oxydes de carbone ou bien une proportion plus forte ou plus faible de ces derniers. Il est dans certains cas particulièrement avantageux d'utiliser des mélanges gazeux dans lesquels la proportion d'oxydes de carbone n'atteint pas 25 % de l'hydrogène ou de l'hydrocarbure riche en hydrogène ou de leur total s'ils s'y trouvent tous deux. La réaction est alors particulièrement nette; l'invention comprendra dans ce cas aussi les catalyseurs renfermant, en dehors d'éléments du 8^e groupe du système périodique, encore du cadmium ou du thallium, et on pourra aussi opérer à des pressions inférieures à 20 atmosphères ou à la pression ordinaire. A pression décroissante, la teneur des produits de la réaction en alcool éthylique baisse également. A la pression ordinaire, ils n'en renferment plus qu'une proportion minimale ou point du tout. Quand on se sert de mélanges gazeux n'ayant que la faible teneur en oxydes de carbone définie ci-dessus, on peut les diriger par exemple d'une seule fois à travers un ou plusieurs fours placés à la suite l'un de l'autre, ou bien on peut les faire circuler en cycle fermé. Il est dans ce dernier cas par exemple avantageux de prendre pour point de départ directement des gaz industriels riches en oxydes de carbone, tels que le gaz à l'eau, et de régler la composition des gaz de telle façon que le gaz en circulation permanente contienne continuellement environ 5 ou encore moins d'oxyde de carbone, tandis que le gaz frais renferme l'oxyde de carbone et l'hydrogène approximativement dans le rapport exigé par la théorie pour la réaction qu'on désire réaliser, donc par exemple pour la synthèse des alcools aux dépens d'oxyde de carbone et d'hydrogène à peu près 1 volume d'oxyde de carbone pour 2 volumes d'hydrogène.

Lorsqu'on se sert de mélanges gazeux dont la teneur en oxydes de carbone n'atteint pas 25 % de l'hydrogène ou de l'hydrocarbure riche en hydrogène qui s'y trouve ou de leur total s'ils sont tous deux

présents, on obtient, suivant les conditions opératoires, telles que température, pression, composition des gaz, catalyseurs, etc., adoptées, des hydrocarbures solides, liquides ou gazeux ou aussi des produits oxygénés ou leurs mélanges. Les produits oxygénés consistent parfois en grande partie en esters bouillant entre 150 et 300°, qui se prêtent fort bien à l'emploi comme solvants et plastifiants. On peut dans certains cas extraire des fractions à point d'ébullition élevé des graisses et des cires de grande valeur. Les hydrocarbures liquides, ainsi que les alcools, peuvent servir de combustibles pour moteurs. Les produits gazeux de la réaction peuvent être séparés des autres gaz par exemple par réfrigération intense, par adsorption au moyen de charbon actif ou par absorption dans des huiles de lavage, et ils peuvent, le cas échéant, être convertis par un traitement subséquent en alcools ou bien en hydrocarbures liquides; ils peuvent aussi trouver emploi comme gaz d'éclairage ou de chauffage, etc.

On a encore trouvé que si l'on utilise des masses de contact renfermant du cuivre, de l'argent, de l'or, du zinc ou leurs mélanges ou leurs alliages et en outre une proportion importante de métaux du 8^e groupe, on n'est pas tenu à la limite de température indiquée plus haut, pourvu qu'on se serve de mélanges gazeux dont la teneur en hydrogène ou en méthane dépasse celle en oxyde de carbone. On peut aussi dans ce cas opérer en présence de supports mauvais conducteurs de la chaleur. Les catalyseurs peuvent même renfermer les éléments du 8^e groupe, seuls ou y compris d'autres additions, en quantité prépondérante par rapport à celle des autres métaux cités, en tant qu'on opère sous une pression dépassant 20 atmosphères et avec des mélanges gazeux répondant à la condition qui vient d'être définie. L'emploi de masses de contact qui contiennent, en dehors de fer, encore du cadmium ou du thallium, est excepté.

En plus d'hydrocarbures gazeux, liquides et solides de grande valeur, on obtient encore d'après ce mode opératoire des quantités plus ou moins importantes de

composés oxygénés, tels qu'alcools, acides, esters, cétones, corps gras, etc.

Exemple 1. — On précipite par le carbonate de potasse une solution renfermant 5 12 parties de fer, 2 parties de zinc et 12 parties de cuivre sous forme de leurs nitrates, puis on soumet le précipité à un lavage très poussé, et on le fait sécher. On introduit environ 3 litres du 10 catalyseur ainsi préparé dans un tube de contact revêtu de cuivre, puis on y fait passer vers 240° et sous 300 atmosphères de pression 4 m³ par heure d'un gaz qui contient 28 % d'oxyde de carbone, 15 8 % de méthane, 60 % d'hydrogène et 4 % d'azote et qui a été débarrassé de façon usuelle d'acide carbonique et de composés sulfurés. En refroidissant les gaz qui 20 proviennent de la réaction dans un séparateur sous pression maintenu à la température ordinaire, on recueille un liquide consistant en deux couches, dont la supérieure se compose essentiellement d'hydrocarbures, 25 en dehors d'eau, environ 30-40 % d'alcool éthylique. La masse de contact peut servir très longtemps sans se fatiguer.

En intercalant après le séparateur un 30 récipient garni de charbon adsorbant, on peut encore extraire des benzines des gaz provenant de la réaction.

L'oxyde de carbone est converti par un seul passage sur le catalyseur quantitativement en produits organiques. Le gaz 35 résiduel est ramené par une pompe à circulation sur le catalyseur après addition d'une quantité correspondante de gaz à l'eau.

Exemple 2. — Un mélange gazeux 40 consistant en 5 à 10 parties d'oxyde de carbone, et 90 parties d'hydrogène, maintenu en circulation permanente en cycle fermé, passe vers 250° sous la pression atmosphérique sur un catalyseur qui 45 ferme du fer, du cobalt et de l'uranium dans le rapport de leurs poids atomiques et qui a été préparé par précipitation des nitrates correspondants au moyen d'alcali, lavage et séchage. Presque 50 tout l'oxyde de carbone se transforme par un seul passage des gaz à travers le four sans formation notable de méthane en

hydrocarbures supérieurs, qu'on peut recueillir par refroidissement des gaz sortants, 55 par adsorption au moyen de charbons actifs ou par lavage au moyen de solvants. On ajoute continuellement aux gaz en circulation permanente du gaz à l'eau épuré de façon usuelle pour remplacer les gaz 60 consommés par la réaction.

Exemple 3. — Un mélange gazeux consistant en 10 % d'oxyde de carbone, 86 % d'hydrogène et 4 % de méthane est dirigé vers 290° sous 10 atmosphères de pression sur une masse de contact 65 qui renferme pour 4 parties de fer 2 parties de cobalt et 1 partie d'uranium et qu'on a préparée en décomposant avec précaution les acétates correspondants, en appliquant le produit ainsi formé sur 70 de petites billes de porcelaine et en imbibant de 5 % de carbonate de potasse. On obtient un liquide consistant en deux couches. La couche inférieure aqueuse renferme, en dehors de faibles quantités 75 d'acides des alcools inférieurs, la couche supérieure des alcools supérieurs, des esters et des hydrocarbures. Il se dépose en outre des substances solides, consistant en paraffines et en esters à poids moléculaire élevé. 80 On peut en outre extraire des gaz sortants encore des benzines par lavage ou au moyen d'agents adsorbants.

Un catalyseur qui renferme au lieu d'uranium du vanadium ou du manganèse a 85 une action analogue. Le fer ou le cobalt peut être remplacé dans les catalyseurs en totalité ou en parties par du cuivre.

Exemple 4. — 10 parties de nitrate de fer, 20 parties de nitrate de cuivre et 90 1 partie de carbonate de potasse sont précipitées sur 100 parties de pierre ponce par évaporation de leur solution aqueuse concentrée. On calcine pendant quelque temps pour décomposer les ni- 95 trates, puis on réduit pendant 10 heures vers 300° et sous la pression atmosphérique dans un courant d'hydrogène, après quoi on fait passer par le même 100 vers 350° et sous 200 atmosphères, sur le catalyseur un mélange de 32 % d'oxyde de carbone, 64 % d'hydrogène et 4 % d'azote. Les gaz provenant de la réaction abandonnent au refroidissement une huile ren-

fermant des hydrocarbures supérieurs, des alcools et des esters, ainsi qu'un liquide aqueux qui contient des alcools inférieurs et des acides gras; on peut encore extraire des gaz résiduels, au moyen de charbon adsorbant, des quantités abondantes d'hydrocarbures ayant le caractère de la benzine.

Le catalyseur conserve très longtemps son activité sans se recouvrir sensiblement de suie.

On obtient des résultats analogues, si l'on remplace l'oxyde de carbone en totalité ou en partie par l'acide carbonique.

Exemple 5. — Faire dissoudre 4 parties de nitrate de fer et 1 partie de nitrate de cuivre dans de l'eau et précipiter par une solution de carbonate de potasse à 10%. On essore le précipité, on le lave quelques fois, et on le fait sécher vers 150°. Il n'est pas recommandable de laver à fond, parce que de faibles quantités d'alcali restant dans le précipité ont une action favorable.

On fait passer sur ce catalyseur, qui peut aussi être réparti sur de la pierre ponce, vers 350° et sous une pression de 200 atmosphères, un mélange gazeux circulant en cycle fermé et consistant en 32% d'oxyde de carbone, 64% d'hydrogène et 4% d'azote. Il se sépare des gaz résiduels une huile renfermant des hydrocarbures supérieurs, des alcools et des esters, ainsi qu'un liquide aqueux, qui contient des alcools inférieurs et des acides gras; on peut encore extraire des gaz résiduels, au moyen de charbon adsorbant, des quantités abondantes d'hydrocarbures ayant le caractère de la benzine. Le catalyseur conserve très longtemps son activité sans se recouvrir sensiblement de suie.

On obtient des résultats analogues, si l'on remplace l'oxyde de carbone en totalité ou en partie par l'acide carbonique.

RÉSUMÉ.

L'invention a pour objet :

1° Un procédé pour la production d'alcool éthylique et d'autres composés organiques par traitement des oxydes du carbone par l'hydrogène ou les hydrocarbures riches en hydrogène ou par tous deux en présence

de catalyseurs renfermant des éléments du 8° groupe du système périodique, seuls ou associés à d'autres éléments, procédé consistant à opérer à des températures inférieures à 320° et sous des pressions dépassant 20 atmosphères.

2° Un mode d'exécution spécial du procédé défini sous 1°, consistant à utiliser des mélanges gazeux dont la teneur en oxydes du carbone n'atteint pas 25% de l'hydrogène ou de l'hydrocarbure riche en hydrogène qui s'y trouve ou de leur total s'ils sont tous deux présents.

3° Une variante du procédé défini sous 2°, consistant à opérer sous des pressions inférieures à 20 atmosphères ou sous la pression ordinaire.

4° Dans le cas de l'emploi de catalyseurs renfermant du cuivre, de l'argent, de l'or, du zinc ou leurs mélanges ou leurs alliages et en outre une proportion importante d'éléments du 8° groupe, éventuellement accompagnés d'autres additions, une variante du procédé défini sous 1°, consistant à opérer à des températures supérieures à 320° et sous des pressions dépassant 20 atmosphères, en présence de supports mauvais conducteurs de la chaleur et en se servant de mélanges gazeux dont la teneur en hydrogène ou en gaz riches en hydrogène dépasse celle en oxydes du carbone.

5° Un mode d'exécution du procédé défini sous 4°, consistant à se servir de catalyseurs qui renferment les éléments du 8° groupe, seuls ou y compris d'autres additions, en quantité prépondérantes par rapport à celle du cuivre, de l'argent, de l'or et du zinc et de mélanges gazeux dont la teneur en hydrogène ou en gaz riches en hydrogène dépasse celle des oxydes du carbone et à opérer à des températures supérieures à 320° et sous des pressions dépassant 20 atmosphères, en présence ou en l'absence de supports mauvais conducteurs de la chaleur.

Société : I.G. FARBENINDUSTRIE
AKTIENGESELLSCHAFT.

Par présentation :
BREVETÉ.