

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

1520

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 746.640

Procédé pour l'épuration catalytique de produits d'hydrogénation oxygénés des oxydes du carbone.

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

Demandé le 1<sup>er</sup> décembre 1932, à 13<sup>h</sup> 45<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 14 mars 1933. — Publié le 2 juin 1933.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 5 décembre 1931. — Déclaration du déposant.)

On peut obtenir par l'hydrogénation catalytique des oxydes du carbone, si l'on observe des conditions de réaction déterminée, outre l'alcool méthylique, des produits de réaction à point d'ébullition plus élevé, contenant de l'oxygène et dont la majeure partie consiste en alcools supérieurs accompagnés d'autres composés organiques oxygénés. Ces produits ne sont que difficilement utilisables dans l'industrie parce que leur odeur est désagréable et pénétrante et qu'en outre ils sont colorés en jaune. Les procédés d'épuration ordinaires, par exemple la distillation ou le traitement par des agents absorbants, ne permettent pas d'éliminer ces propriétés désagréables. C'est pourquoi on a déjà effectué une épuration catalytique de ces produits en les traitant à l'état liquide et sous une pression normale, réduite ou élevée, par l'hydrogène en présence de métaux finement divisés, éventuellement après un traitement préalable par des agents d'épuration, ou bien en les soumettant à l'état gazeux et sous la pression normale à une hydrogénation catalytique.

Or, on a trouvé qu'on peut effectuer industriellement d'une façon particulièrement avantageuse et avec le meilleur résultat l'épuration catalytique de produits d'hydrogénation oxygénés des oxydes du carbone

au moyen d'hydrogène en effectuant cette épuration sous une pression supérieure à 50 atm. et à une température allant de 100 à 300° C., en présence de composés oxygénés non réductibles à l'état métallique dans les conditions de la réaction ou de composés sulfurés des métaux lourds des 1<sup>er</sup>, 2<sup>e</sup>, 4<sup>e</sup>, 5<sup>e</sup>, 6<sup>e</sup> ou 8<sup>e</sup> groupes du système périodique ou de mélanges de ces composés oxygénés et sulfurés. Des composés qui possèdent une action catalytique particulièrement avantageuse sont surtout ceux qu'on peut obtenir en réduisant complètement ou partiellement par l'hydrogène sulfuré des sels des acides dérivés des métaux du 5<sup>e</sup> ou 6<sup>e</sup> groupe du système périodique.

On peut employer ces catalyseurs sous une forme quelconque, par exemple à l'état de poussière, de fragments ou d'agglomérés, soit seuls soit en combinaison avec une substance de support. Ces catalyseurs se distinguent par la durée remarquablement longue de leur activité, à tel point qu'on n'observe aucune diminution de leur efficacité même après des mois d'usage. Les produits oxygénés à épurer peuvent être employés soit à l'état liquide soit sous forme de vapeurs. On peut, par exemple, appliquer le procédé dans des autoclaves rotatifs ou à dispositif agitateur avec des catalyseurs pulvérulents,

ou bien dans des colonnes d'arrosage avec des catalyseurs disposés de façon fixe. Mais on peut aussi évaporer sous pression des liquides à épurer, ou les faire passer sur les catalyseurs en même temps que de l'hydrogène et de préférence sous une pression de 200 atm. par exemple, après quoi l'on condense les produits épurés. Un seul traitement est suffisant dans la plupart des cas mais parfois, notamment lorsqu'une épuration extrêmement poussée est nécessaire, on peut aussi répéter plusieurs fois l'opération.

Suivant l'importance de la température de réaction employée, l'épuration susindiquée peut donner lieu à une certaine réduction des alcools présents avec formation d'hydrocarbures. Il est facile d'éliminer, lorsqu'on le désire, les hydrocarbures résultant de la réduction des alcools par une distillation fractionnée du produit épuré, car les hydrocarbures sont bien plus volatils que les alcools correspondants. Pour séparer de façon satisfaisante les hydrocarbures des alcools non transformés il y a intérêt à effectuer l'épuration avec des fractions bouillant entre des limites de température relativement étroites, par exemple entre 120 et 180° C.

Comme, en général, la matière première renferme une petite quantité de soufre (environ 0,01 %), les produits épurés contiennent des traces d'hydrogène sulfuré provenant de la décomposition des composés sulfurés. On peut facilement éliminer cet hydrogène sulfuré de façon connue par un traitement complémentaire au moyen d'agents de désulfuration, par exemple d'oxydes ou d'hydroxydes alcalins ou alcalino-terreux.

Les produits finalement obtenus sont des liquides incolores et d'odeur agréable dont la qualité initiale de solvant n'a pas été diminuée par l'épuration.

Comme ces alcools épurés exercent une action solubilisante sur les alcools inférieurs par rapport à l'essence minérale, un emploi particulièrement intéressant consiste à les incorporer à des carburants contenant de l'alcool.

*Exemple 1.* — On fait ruisseler à 200° C. et sous une pression d'hydrogène de 200 atm. la fraction bouillant entre 120 et 180°

C. d'un produit d'odeur désagréable et de couleur jaune provenant de l'hydrogénation catalytique du monoxyde de carbone et contenant 0,07 % de soufre sur une charge de catalyseur constituée par du sulfure de nickel et du sulfure de tungstène en morceaux et disposée de façon fixe, catalyseur qu'on a obtenu en traitant à chaud du tungstate de nickel par l'hydrogène sulfuré. La dépense horaire du liquide est égale au volume du catalyseur.

Afin de séparer des alcools non transformés les hydrocarbures produits, on soumet ensuite le produit à une distillation fractionnée. La fraction de tête passant entre 50 et 110° C. constitue 10 % de la quantité totale et est composée en majeure partie d'hydrocarbures et d'eau. Les fractions moins volatiles (90 %) sont composés d'alcools purs bouillant entre 120 et 180° C. Afin d'éliminer l'hydrogène sulfuré présent en petite quantité agiter les alcools avec 2 % en poids d'une composition servant à l'épuration des gaz et qu'on a pulvérisé, puis filtrer. Les alcools ainsi épurés sont absolument incolores et d'une odeur agréable. La teneur en soufre a été abaissée à 0,005 %.

Les alcools ainsi épurés conviennent remarquablement comme solvants pour les résines et comme solubilisants pour les carburants alcoolisés : A un mélange de 15 volumes de méthanol et de 80 volumes d'essence pour automobiles, qui se sépare en ses composants à + 20° C. on ajoute 5 volumes des alcools épurés. Le mélange se produit aussitôt et l'on obtient un liquide homogène qui ne se sépare en ses composants que par un refroidissement à — 20° C. Les gaz d'échappement d'un moteur alimenté avec le mélange de carburants susindiqué ne présentent aucune odeur désagréable.

On obtient le même résultat en transformant en vapeur, dans un courant d'hydrogène la fraction employée ci-dessus, et en faisant passer le mélange à 265° C. et sous une pression de 200 atm. sur un catalyseur formé par des agglomérés de sulfovanadate de nickel. Après condensation des vapeurs, on opère comme il est indiqué plus haut.

*Exemple 2.* — Vaporiser dans un courant d'hydrogène la fraction spécifiée dans

l'exemple 1 et la faire passer sous une pression de 200 atm. et à une température de 250° C. sur un catalyseur composé de quantités équimoléculaires d'oxyde de zinc, d'oxyde de magnésium et d'anhydride molybdique en morceaux, la dépense horaire d'alcools bruts (mesurée à l'état liquide) étant égale au volume de la composition catalytique employée. Condenser les produits de réaction, et, après détente, traiter et épurer comme à l'exemple 1. Environ 10 % du produit de l'épuration catalytique sont constitués par des hydrocarbures et de l'eau. Les alcools obtenus, bouillant entre 130 et 180° C., sont incolores et d'une odeur agréable.

On obtient le même résultat en employant, toutes conditions égales d'ailleurs, des morceaux de molybdate de manganèse comme catalyseur.

RÉSUMÉ :

1° Procédé pour l'épuration de produits

d'hydrogénation oxygénés des oxydes du carbone par traitement catalytique au moyen d'hydrogène, consistant à effectuer l'épuration sous une pression supérieure à 50 atm. et à une température allant de 100 à 300° C. en présence de composés oxygénés non réductibles à l'état métallique dans les conditions de la réaction ou de composés sulfurés des métaux lourds des 1<sup>er</sup>, 2<sup>e</sup>, 4<sup>e</sup>, 5<sup>e</sup>, 6<sup>e</sup> ou 8<sup>e</sup> groupes du système périodique ou d'un mélange de ces composés oxygénés et sulfurés;

2° On opère en présence de composés obtenus en réduisant complètement ou partiellement par l'hydrogène sulfuré des sels des acides dérivés des métaux du 5<sup>e</sup> ou 6<sup>e</sup> groupe du système périodique.

Société :

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

Bzérny.