

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

3378

Gr. 5. — Cl. 8.

N° 801.771

Perfectionnements dans la préparation synthétique des alcools supérieurs et leur application pour la préparation de carburants.

Société : S. I. R. I. (Societa Italiana Ricerche Industriali) résidant en Italie.

Demandé le 10 février 1936, à 13^h 32^m, à Paris.

Délivré le 23 mai 1936. — Publié le 17 août 1936.

(Demande de brevet déposée en Italie le 18 juin 1935. — Déclaration du déposant.)

La présente invention concerne les procédés de préparation des alcools supérieurs, dans lesquels des mélanges d'alcools supérieurs, méthanol et eau sont obtenus en faisant passer un mélange d'oxyde de carbone et hydrogène fortement comprimé (200 à 1.000 atmosphères) et à température élevée (350 à 550° C.) sur un catalyseur : les catalyseurs généralement employés pour ce but sont les mêmes catalyseurs communément employés pour la préparation du méthanol synthétique, additionnés toutefois d'un composé d'un métal alcalin.

Les installations industrielles destinées à la préparation desdits mélanges aqueux d'alcools supérieurs et méthanol, sont semblables aux installations de préparation du méthanol et de l'ammoniac synthétiques : le mélange d'oxyde de carbone et hydrogène est comprimé, chauffé moyennant des échangeurs de chaleur et d'un éventuel apport de chaleur extérieure et on le fait passer ensuite à travers l'espace contenant le catalyseur. A l'appareil de catalyse fait suite un réfrigérant unique dans lequel le mélange de gaz et vapeur qui sort de l'appareil de catalyse est refroidi jusqu'à la température ordinaire; l'eau et les alcools se condensent et se séparent des gaz qui sont généralement remis en circulation.

Dans la pratique cette manière d'opérer présente un inconvénient dû au fait que pour séparer les trois constituants principaux du mélange liquide ainsi obtenu, c'est-à-dire le méthanol, les alcools supérieurs et l'eau, on ne peut employer des appareils de rectification à fonctionnement continu : d'où la nécessité de soumettre ledit mélange liquide, tel qu'on l'obtient ou bien additionné d'autres substances, à une série de distillations discontinues et d'exécuter des traitements similaires aussi sur les fractions ainsi obtenues. Comme on le sait la distillation discontinue, ainsi que l'autre opération mentionnée, sont plus longues, plus difficiles, et plus coûteuses qu'une simple distillation dans des appareils à fonctionnement continu.

Le but de la présente invention est d'éviter cet inconvénient en rendant nécessaire la distillation discontinue seulement pour une partie du mélange liquide dont il s'agit. La distillation discontinue peut même être évitée complètement quand le produit qu'on devrait y soumettre est employé pour les autres buts, dont il est question ci-après.

La présente invention consiste en ce qu'on soumet le mélange de gaz et vapeurs sortant de l'appareil de catalyse à une

condensation fractionnée en faisant passer ledit mélange à travers deux ou plusieurs réfrigérants, dont chacun est muni d'un séparateur-collecteur du liquide condensé. Généralement, on emploie dans ce but deux réfrigérants placés en série; le mélange de gaz et vapeurs sortant de l'appareil de catalyse passe d'abord à travers le premier réfrigérant, dont la température est réglée de manière que le mélange en sorte à une température de quelques degrés supérieure à la température à laquelle les alcools supérieurs commencent à se condenser; les substances liquides formées par effet de ce premier refroidissement sont recueillies dans le séparateur-collecteur dudit réfrigérant, tandis que toutes les substances non condensées (gaz et vapeurs) passent dans le second réfrigérant où elles sont refroidies ultérieurement jusqu'à une température pratiquement égale à la température ambiante. On obtient ainsi la séparation d'autres substances liquides qui sont recueillies dans le séparateur-collecteur du second réfrigérant.

Dans le premier réfrigérant se condensent exclusivement l'eau et le méthanol qui dissolvent une petite quantité de vapeurs d'alcools supérieurs; dans le séparateur-collecteur du premier réfrigérant il se recueille ainsi un liquide dont la teneur en alcools supérieurs ne dépasse pas généralement 8 % (en volume); en effet la teneur est très souvent inférieure à cette valeur. La raison pour laquelle on réussit à éviter dans le premier réfrigérant une vraie et propre condensation des alcools supérieurs, malgré le fait que plusieurs d'eux aient une température d'ébullition plus élevée que celle de l'eau et par conséquent du méthanol aussi, s'explique naturellement par la pression partielle moindre que les alcools supérieurs ont à cause de leur poids moléculaire élevé.

Dans le second réfrigérant se condensent, avec les alcools supérieurs aussi l'eau et le méthanol non condensés dans le premier.

Le produit condensé dans le premier réfrigérant et dont le volume représente de 1/3 à 1/2 du volume total condensé dans les deux réfrigérants, peut être fractionné dans des appareils de rectification à fonction-

nement continu, de manière à réaliser une séparation continue de l'eau qu'il contient; on obtient en même temps du méthanol pur et une fraction ayant une teneur en alcools supérieurs extrêmement élevée. Cette dernière fraction est ordinairement mélangée au produit condensé dans le second réfrigérant et distillée avec lui dans des appareils à distillation discontinu, comme il a été dit.

Comme on le voit, en travaillant suivant la présente invention, c'est une partie relativement grande du produit qu'il est possible de fractionner dans des appareils à fonctionnement continu; c'est de là que dérivent les grands avantages que la présente invention comporte dans la pratique.

Dans l'exécution pratique de la présente invention on a constaté que, en additionnant à 100 volumes du liquide obtenu du second réfrigérant de 40 à 70 volumes de benzol pur, ou de benzol commercial, on obtient un mélange qui, malgré sa teneur en eau qui est généralement de l'ordre de 8 %, constitue un excellent carburant pour moteur à combustion interne. Le carburant ainsi obtenu a une grande stabilité et ne stratifie pas, même à de très basses températures; il possède d'excellentes qualités anti-détonantes et il permet d'obtenir des moteurs une puissance qui n'est jamais inférieure, et parfois elle est même légèrement supérieure à celle qu'ils développent quand ils sont alimentés avec l'essence. Pour son emploi dans les moteurs à combustion interne il est utile de préchauffer l'air envoyé au carburateur, ce qui peut être fait avec extrême facilité en récupérant une partie de la chaleur des gaz d'échappement.

Exemple. — Un mélange contenant environ 30 % de CO, 65 % de H₂, 4 % de N₂ et 1 % de CH₄, comprimé à environ 450 atmosphères, est envoyé à la température de 360° C. sur un catalyseur constitué d'oxyde de zinc, oxyde de chrome, oxyde de manganèse et oxyde de potassium. Le mélange gaz et vapeurs sortant de l'appareil de catalyse est d'abord envoyé à un réfrigérant dans lequel il est refroidi jusqu'à 93° C.; dans ce réfrigérant il se condense un liquide ayant la composition suivante :

H²O, 54 à 58 % (en volume);
 CH³OH, 34 à 36 % (en volume);
 Alcools supérieurs, 7 à 8 % (en volume).

Le mélange passe ensuite à un second
 5 réfrigérant dans lequel il est refroidi jus-
 qu'à température ambiante; le liquide con-
 densé dans ce second réfrigérant a la com-
 position suivante :

H²O, 11 à 12 % (en volume);
 10 CH³OH, 52 à 54 % (en volume);
 Alcools supérieurs, 34 à 37 % (en volume).

Du volume condensé 1/3 se condense dans
 le premier réfrigérant, 2/3 dans le second.

En additionnant à 100 volumes du liquide
 15 obtenu du second réfrigérant 50 volumes
 de benzol commercial à 90 %, on obtient
 un excellent carburant pour moteurs à
 combustion interne.

Naturellement, quand le liquide condensé
 20 dans le second réfrigérant est employé
 pour la préparation du carburant, la néces-
 sité de toutes rectifications discontinues
 est complètement éliminée.

Lorsque la catalyse est exécutée dans des
 25 conditions de température et de pression
 et avec des catalyseurs autres qu'indiqué
 dans l'exemple qui précède, il peut arriver
 que le liquide obtenu par refroidissement
 jusqu'à température ordinaire du mélange
 30 gaz-vapeurs sortant du premier réfrigérant,
 ait une composition bien diverse de celle
 indiquée dans l'exemple même et que par
 conséquent son mélange avec du benzol ne
 donne pas un bon carburant. Le cas échéant,
 35 il est facile, par l'emploi de trois réfrigé-
 rants ou plus placés en série au lieu de deux
 seulement, et par le réglage de la tempé-
 rature que le mélange à la sortie de chaque
 réfrigérant, d'obtenir que dans un ou quel-
 40 ques-uns des réfrigérants il se condense

un liquide ayant une composition conve-
 nable pour emploi comme carburant après
 son mélange avec du benzol.

RÉSUMÉ.

Perfectionnements aux procédés de syn- 45
 thèse catalytique employés pour la prépa-
 ration des alcools supérieurs, consistant en
 ce que le mélange de gaz et vapeurs sortant
 de l'appareil de catalyse est envoyé suc-
 cessivement dans une série de réfrigérants 50
 dans lesquels il est graduellement refroidi
 à des températures toujours plus basses
 jusqu'à l'amener à la température ordi-
 naire, chacun desdits réfrigérants étant
 muni d'un séparateur-collecteur du liquide 55
 condensé, et en ce que la température du
 premier réfrigérant à travers lequel le mé-
 lange passe est réglée de manière que la
 température à laquelle le mélange sort de
 ce réfrigérant soit supérieure à la tempé- 60
 rature à laquelle les vapeurs d'alcools
 supérieurs qu'il contient commencent à se
 condenser, ces perfectionnements consistant
 en outre en les points suivants, considérés
 séparément ou en combinaison :

a. On emploie deux réfrigérants seu- 65
 lement;

b. A 100 volumes du liquide condensé
 dans le second réfrigérant ou dans un des
 successifs on additionne de 40 à 70 volumes 70
 de benzol pur ou de benzol commercial;

c. Les mélanges liquides ainsi préparés
 sont employés comme carburants pour
 moteurs à combustion interne.

Société :

S. I. R. I. (Società Italiana Ricerche Industriali).

Par précaution :

BREVET.