

Brevet N° **82971**
du **1-12-1980**
Titre délivré : **1981**

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

PL-3008/vd



Monsieur le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Intellectuelle
LUXEMBOURG

By 6.11.81
6.11.81

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La soc.dite : ANIC S.p.A., via M. Stabile 216, I - PALERMO (1)
représentée par MM. FREYLINGER E.T. & MEYERS Ernest, ing.cons.en
propr.ind., 46 rue du Cimetière, Luxembourg, agissant en (2)
qualité de mandataires

dépose(nt) ce premier décembre mil neuf cent quatre-vingt (3)
à 15.00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :
" Procédé de préparation de carbonate de diméthyle " (4)

- 2. la délégation de pouvoir, datée de Palerme le 5 novembre 1980
 - 3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;
 - 4. / planches de dessin, en deux exemplaires;
 - 5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,
- le dix novembre mil neuf cent quatre-vingts

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :
1. Ugo ROMANO, via XXV Aprile 10, I - Vimercate (Milan) (5)
2. Franco RIVETTI, via Capitano Giuseppe Sella 41, I - Schio (Vicenza)
3. Nicola DI MUZIO, via 1^o Maggio 2/20, I - Peschiera Borromeo (Milan)

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de (6)
brevet déposée(s) en (7) Italie
le quatre décembre mil neuf cent soixante-dix-neuf sous le no. (8)
27816 A/79
au nom de Assoreni (9)

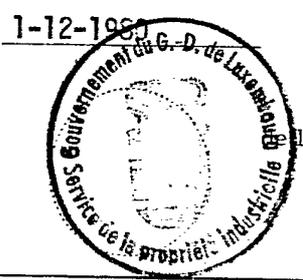
élit(élient) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg (10)
46 rue du Cimetière

sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à six mois. (11)
de L'un des mandataires

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

à 15.00 heures



Pr. le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes,
i.d.

A 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il a lieu «représenté par ...» agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7) pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

~~4~~ Revendication de la priorité d'une demande de brevet
déposée en Italie le 4-12-1979 sous le no. 27816 A/79

B R E V E T D ' I N V E N T I O N

=====

ANIC S.p.A.
via M. Stabile 216
I - PALERMO

" Procédé de préparation de carbonate de diméthyle "

"Procédé de préparation de carbonate de diméthyle".

La présente invention concerne un procédé pour la
préparation de carbonate de diméthyle par réaction du méthanol
5 avec un mélange gazeux contenant de l'oxyde de carbone, de
l'hydrogène et de l'oxygène.

Donc, afin de préparer du carbonate de diméthyle,
un gaz de synthèse peut être utilisé constitué par de l'oxyde
de carbone et de l'hydrogène, et il n'est pas nécessaire d'utili-
10 liser de l'oxyde de carbone pur.

L'avantage principal de la présente invention est
dû au fait que simultanément avec la production de carbonate
de diméthyle, un enrichissement en hydrogène du mélange
CO/H₂ est obtenu.

15 La demanderesse connaît un brevet (brevet Belge
n° 859 272) qui concerne un procédé basé sur la réaction entre
un alcool, l'oxyde de carbone et l'oxygène, effectuée en présence
d'un catalyseur constitué par un sel d'un métal des groupes
IB, IIB ou VIII de la classification périodique, de préférence
20 un sel de cuivre monovalent.

Les auteurs de la présente invention ont maintenant
découvert d'une façon tout à fait surprenante qu'il est pos-
sible d'effectuer la même réaction en utilisant des mélanges
gazeux contenant de l'oxyde de carbone et l'hydrogène (gaz
25 de synthèse) à la place de l'oxyde de carbone pur, sans que la
présence de l'hydrogène, même à concentration élevée, modifie
la réaction de production du carbonate de diméthyle ou donne
naissance à des réactions secondaires telles que la réactivité
normale de ce gaz aurait pu le laisser prévoir.

30 Par exemple, il ne se forme pas d'eau due à la
réaction entre l'hydrogène et l'oxygène nécessaires à la réac-
tion, ni il ne se produit une réduction quelconque de l'alcool
ou de l'ester carbonique, ni il ne se produit une désactiva-
tion quelconque du système catalytique due à la réduction du
35 sel métallique en métal en son état de valence zéro bien
que des réactions de ce type soient bien connues.

Par conséquent, le procédé est approprié pour
l'enrichissement des gaz de synthèse de diverses compositions

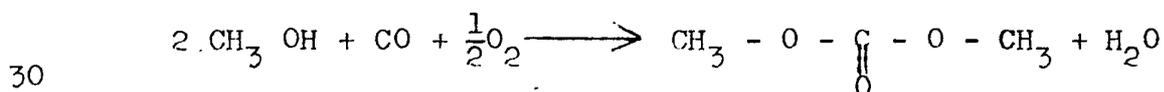
avec l'hydrogène, tout en produisant simultanément le carbonate de diméthyle, pour offrir un double avantage du point de vue technique, du fait que deux opérations d'intérêt industriel sont réalisées au moyen d'un seul procédé.

5 En particulier la production du carbonate de diméthyle n'exige pas l'utilisation d'oxyde de carbone pur.

De plus par ce procédé il est possible d'obtenir des mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène ayant la composition exigée, en partant de mélanges qui sont plus riches en oxyde de carbone, appropriés par exemple pour la
10 synthèse du méthanol, qui constitue un des composés de départ pour la synthèse du carbonate de diméthyle.

Selon le procédé de la présente invention un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène contenant entre 0,1 et 90% d'hydrogène en volume est mis à réagir avec du méthanol et de l'oxygène en présence d'un sel d'un métal appartenant aux groupes IB, IIB et VIII de la classification périodique, avec l'ion métal lié au nombre le plus petit possible d'anions minéraux, de préférence un sel de cuivre. La réaction est effectuée en dispersant, ou dissolvant, le sel métallique dans le méthanol, éventuellement en présence d'un autre solvant ou diluant liquide, qui peut être le produit de la réaction lui-même, et en envoyant dans la dispersion ainsi obtenue les flux gazeux d'oxyde de carbone, d'hydrogène et
20 d'oxygène soit mélangés entre eux soit séparés, et soit en continu soit en cycles alternés.

La réaction donne du carbonate de diméthyle et de l'eau selon l'équation stoechiométrique



avec l'absorption pratiquement quantitative de l'oxygène alimenté, et conduit à un enrichissement en hydrogène du gaz de synthèse. Le procédé peut être effectué sur une large gamme de pression et de températures. La température utilisée
35 est de préférence entre 70° et 150°C, et la pression totale du système réactionnel est choisie de façon à obtenir une pression partielle de l'oxyde de carbone supérieure à la pression atmosphérique.

Le rapport CO/O_2 peut varier largement selon la teneur en oxyde de carbone exigée du gaz évacué, qui peut être ramenée à 1% en volume.

5 En plus de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, le gaz fourni peut contenir d'autres gaz qui sont introduits dans les conditions de la réaction tels que azote, méthane ou gaz carbonique.

La présente invention est illustrée par les exemples descriptifs et non limitatifs ci-après.

10 EXEMPLE 1

3 litres de méthanol et 480 g de CuCl sont envoyés dans un autoclave revêtu intérieurement d'une matière en céramique.

15 Le système est élevé à une température de 120°C , et un flux gazeux contenant CO et H_2 dont l'hydrogène occupe 33% en volume est envoyé avec un débit de 140 Nl/hr en même temps qu'un flux d'oxygène gazeux est envoyé avec un débit de 40 Nl/hr , sous une pression totale de 25 bars.

20 70 Nl/hr constitués par 65 % de H_2 , 32 % de CO , 3% de CO_2 et 0,1 à 0,2 % de O_2 sont continuellement dégagés du système.

Après 4 heures la conversion du méthanol est de 32,5%, la sélectivité en carbonate de diméthyle étant de 100% par rapport au méthanol et de 95% par rapport à l'oxyde de carbone.

25

EXEMPLE 2

3 l de méthanol et 480 g de CuCl sont alimentés dans un autoclave ayant une capacité d'environ 6 litres. Le système est monté à 70°C et l'oxygène est alimenté par intermittence sous 4 bars jusqu'à ce que le cuivre soit complètement oxydé (environ 30 minutes).

30

L'oxygène en excès est purgé, la température est montée à 120°C et un mélange de CO et de H_2 contenant 33% d'hydrogène en volume est alimenté dans l'autoclave par intermittence de façon à maintenir le système sous une pression de 25 bars.

35

En tout 93 Nl sont alimentés.

La réaction est terminée en environ 20 minutes.

ajouté un
mot

L'analyse^{du} liquide à la fin de la réaction montre qu'il s'est formé 8,20 % en poids de carbonate de diméthyle et 1,8 % d'eau, avec une sélectivité en carbonate de diméthyle de 93% par rapport à l'oxyde de carbone, et totale par rapport au méthanol.

5 L'analyse du gaz à la fin de la réaction donne une composition en volume de 20% de CO, 7 % de CO₂, 73 % de H₂. Trois autres cycles d'oxydation-réduction sont réalisés de la même façon que décrit ci-dessus donnant un comportement sensiblement similaire sauf une légère augmentation du CO₂ et de
10 la durée de la réaction.

A la fin des quatres cycles, la phase liquide contient 28,9% de carbonate de diméthyle et 5,9% d'eau.

EXEMPLE 3

Un mélange de 1670 g (67 %) de méthanol, 740 g
15 (30 %) de carbonate de diméthyle et 65 g (2,7 %) d'eau est alimenté dans l'appareil de l'exemple 1 en même temps que 480 g de chlorure cuivreux. Le système est monté à une température de 120°C et un mélange de CO et H₂ contenant en volume 33% de H₂ est alimenté avec un débit de 130 Nl/hr simultanément avec un flux d'oxygène ayant un débit de 30 Nl/hr sous
20 une pression totale de 25 bars.

80 Nl/hr de gaz ayant une composition de 40 % de CO, 53 % de H₂, 7 % de CO₂ et 0,2 % de O₂ sont purgés continuellement.

25 Après 2 heures de réaction, une analyse de la phase liquide montre une composition de 51 % en poids de CH₃OH, 43 % de carbonate de diméthyle, 6 % de H₂O, avec une sélectivité de 100 % par rapport au méthanol et de 89 % par rapport à l'oxyde de carbone (conversion du méthanol 16,5%).

30 Après 4 heures l'analyse donne une composition de 38% en poids de CH₃OH, 54 % de carbonate de diméthyle, 8 % de H₂O (conversion du méthanol 35 %).

EXEMPLE 4

L'essai décrit dans l'exemple 1 est répété en
35 utilisant un mélange de CO et H₂ contenant en volume 33% d'hydrogène, avec un débit de 115 Nl/hr, en maintenant le débit d'oxygène à 40 Nl/hr, sous une pression totale de 25 bars à une température de 135°C.

Le gaz continuellement purgé du système contient 8% de CO, 84 % de H₂, 8% de CO₂ et 0,4% de O₂, et le carbonate de diméthyle est produit dans la solution (à environ 90 g litres/heure) avec une sélectivité de 100 % par rapport au méthanol et de 94% par rapport à l'oxyde de carbone.

EXEMPLE 5

L'essai décrit dans l'exemple 1 est répété en utilisant un mélange de CO et H₂ contenant en volume 10 % d'hydrogène, avec un débit de 85 Nl/hr tout en maintenant le débit de l'oxygène à 40 Nl/hr sous une pression totale de 15 bars et à une température de 90°C. Un gaz contenant 49 % de H₂, 33% de CO, 18% de CO₂ et 0,2% de O₂ est continuellement purgé avec un débit de 10 Nl/hr et le carbonate de diméthyle se forme dans la phase liquide avec une vitesse et une sélectivité analogues à celles de l'essai précédent.

EXEMPLE 6

L'essai décrit dans l'exemple 1 est répété en utilisant un mélange de CO et H₂ contenant en volume 67 % d'hydrogène, avec un débit de 250 Nl/hr tout en maintenant le débit de l'oxygène à 40 Nl/hr, sous une pression totale de 50 bars et à une température de 135°C.

Un gaz contenant en volume 91 % de H₂, 7% de CO, 2% de CO₂ et 0,3 % de O₂ est purgé continuellement avec un débit d'environ 180 Nl/hr, et le carbonate de diméthyle est obtenu dans la phase liquide avec une vitesse et une sélectivité analogues à celles des essais précédents.

EXEMPLE 7

L'essai décrit dans l'exemple 3 est répété avec un débit de 390 Nl/hr pour le flux de CO/H₂ contenant 33% d'hydrogène, et avec un débit de 90 Nl/hr pour le flux d'oxygène sous une pression totale de 35 bars et à une température de 120°C.

Le gaz purgé continuellement a une composition de 40% de CO, 53% de H₂, 6% de CO₂ et 0,5% de O₂.

Après une heure de réaction l'analyse de la phase liquide donne une composition de 49% en poids de CH₃ OH, 45% de carbonate de diméthyle et 6% de H₂O (conversion du méthanol 20 %).

REVENDICATIONS

1. Procédé pour la préparation du carbonate de diméthyle consistant à faire réagir l'oxyde de carbone et l'oxygène avec du méthanol, ou avec un milieu contenant ce dernier, en présence d'un catalyseur constitué par un sel d'un métal appartenant au groupe IB, IIB ou VIII de la classification périodique, caractérisé par le fait que la réaction est effectuée en envoyant dans le méthanol un mélange gazeux constitué par de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone et de l'oxygène.

2. Procédé pour la préparation de carbonate de diméthyle selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le mélange gazeux envoyé dans le méthanol contient entre 0,1 et 90 % en volume d'hydrogène.

3. Procédé pour la préparation de carbonate de diméthyle selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que le mélange gazeux enrichi en hydrogène est prélevé à la sortie du réacteur.

4. Procédé pour la préparation de carbonate de diméthyle selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la réaction est effectuée en présence d'un catalyseur constitué par un sel de cuivre.

5. Procédé pour la préparation de carbonate de diméthyle selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que la réaction est effectuée de préférence dans une gamme de températures allant de 70° à 150°C.

6. Procédé pour la préparation de carbonate de diméthyle selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que dans la réalisation de la réaction, la pression partielle de l'oxyde de carbone présent dans le mélange gazeux envoyé dans le méthanol est supérieure à la pression atmosphérique.