

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 658.788

Procédé pour la préparation industrielle de l'alcool méthylique.

MM. GIULIO NATTA et MARIO FALDINI résidant en Italie.

Demandé le 18 juillet 1928, à 16 heures, à Paris.

Délivré le 28 janvier 1929. — Publié le 19 juin 1929.

(Demande de brevet déposée en Italie le 20 juillet 1927. — Déclaration des déposants.)

On sait depuis longtemps que par action catalytique, ou à l'aide de décharges électriques, il est possible d'obtenir à partir d'un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène, de l'alcool méthylique et d'autres substances organiques oxygénées ou bien des hydrocarbures. Mais ce n'est que depuis quelques années seulement que ce procédé a pris une importance industrielle, grâce à l'emploi de catalyseurs appropriés.

Cependant on a cru jusqu'ici que les métaux du groupe du fer (fer, nickel, cobalt) ont une action catalytique contraire à la formation du méthanol et favorisent au contraire la formation du méthane; en particulier, on a cru que le nickel et le fer, à cause de la formation de composés volatils, avec l'oxyde de carbone, restaient nuisibles. Ainsi, la Badische Soda u. An. Fabr. n'emploie pas, dans ses catalyseurs et dans ses appareils, le fer et le nickel.

Patart aussi, n'a parlé qu'une seule fois du fer métallique et ensuite le fer ne se retrouve plus parmi ses nombreux catalyseurs brevetés.

Le procédé qui fait l'objet de la présente invention emploie au contraire, un catalyseur constitué par un mélange d'oxydes contenant de grandes quantités d'oxydes ferreux et cobalteux en présence de certains autres oxydes métalliques, agissant sur un

mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène, à des températures très supérieures à 300° et à des pressions qui dépassent les pressions ordinaires et sont, de préférence, de 100 à 350 à 400 atmosphères ou plus élevées encore. La présence d'oxyde ferreux dans certains mélanges d'oxydes est importante pour obtenir d'excellents rendements en méthanol.

L'oxyde ferreux, par exemple, obtenu en solution solide ou bien en mélange intime avec d'autres oxydes à ions bivalents : Cr^{++} , Zn^{++} , Mg^{++} , Be^{++} , etc., par précipitation d'un sel ferreux avec des sels desdits ions bivalents, par action de l'ion OH^- et par dessiccation des hydrates obtenus dans une atmosphère réductrice, donne par des compositions appropriées du mélange, de bons catalyseurs.

Il est cependant nécessaire que la concentration moléculaire de l'oxyde ferreux dans le mélange, soit inférieure à celle des autres métaux présents.

On peut aussi partir, pour la préparation des catalyseurs, de sels ferriques et les précipiter avec des alcalis, en même temps que d'autres hydrates métalliques, si les mélanges sont réduits, avant leur emploi, ou même dans la chambre à réaction, à la balance inférieure.

Un très bon catalyseur peut être préparé, par exemple, en précipitant avec de l'alcali, en présence d'une substance inerte propre à

Prix du fascicule : 5 francs.

- agir comme support, une solution de sels (par exemple des acétates) de fer (ferrique ou ferreux), de chrome (chromique ou chromeux) de zinc, de telle manière que pour
- 5 chaque atome de fer il y ait deux ou trois atomes de zinc et un atome de chrome. Les hydrates précipités, lavés, pressés, desséchés et réduits dans un courant d'hydrogène, donnent un catalyseur prêt à être employé.
- 10 Ce catalyseur donne des résultats meilleurs que ceux obtenus avec un catalyseur préparé dans les mêmes conditions, mais qui ne contient pas de fer.
- Des catalyseurs analogues, contenant eux
- 15 aussi du fer, peuvent être obtenus d'une façon analogue à celle décrite, mais en remplaçant partiellement ou complètement, le chrome par du manganèse, et le zinc par du magnésium ou du béryllium, etc.
- 20 Le produit condensé qu'on obtient après la catalyse, est constitué principalement par de l'alcool méthylique.
- Le procédé susdit, grâce à la qualité des catalyseurs, peut être directement appliqué
- 25 à la synthèse industrielle de l'alcool méthylique, par catalyse, sous pression du gaz d'eau, du gaz d'éclairage et d'autres mélanges artificiels d'oxyde de carbone et d'hydrogène.
- 30 Le cobalt, aussi, peut exercer une action catalytique puissante, lorsqu'il se trouve sous une forme spéciale.
- En effet, tandis que pour le fer, ce sont les solutions solides de l'oxyde ferreux avec
- 35 d'autres oxydes bivalents qui sont actives, pour le cobalt, les catalyseurs sont essentiellement constitués par des composés, chimiquement définis, de l'oxyde cobaltique avec des oxydes de métaux bivalents.
- 40 Jusqu'ici, l'oxyde de cobalt, à cause de la facilité avec laquelle il est réduit en métal, a été considéré comme impropre à la synthèse de l'alcool méthylique et en effet si ledit oxyde est employé seul ou en simple
- 45 mélange mécanique avec d'autres métaux, il exerce une action nuisible à la formation de l'alcool méthylique, car il est réduit très facilement en cobalt métallique, qui favorise la formation du méthane. Les essais effectués
- 50 jusqu'ici, visaient à le substituer dans les catalyseurs, constitués par des mélanges de métaux bivalents (Zn, Mg, etc.) en le reliant

en mélanges, avec les métaux qui peuvent donner des composés trivalents (Cr, Mn, etc.). Dans ces conditions, comme il ne s'effectue 55 entre les oxydes aucune combinaison non susceptible d'être réduite, on ne peut pas obtenir des catalyseurs convenables pour la synthèse de l'alcool.

L'action nuisible du cobalt, du fer, du 60 nickel, s'exerce dans ces conditions même pour de petits pourcentages de ces métaux et elle n'est seulement négligeable que si ces éléments sont présents en quantités très petites. 65

Le procédé suivant, au contraire, emploie des catalyseurs qui contiennent des quantités considérables de cobalt. Dans ces catalyseurs, le cobalt est allié à d'autres oxydes métalliques dans des composés chimiques diffi- 70 cilement réductibles. On peut aussi utiliser les propriétés catalytiques, particulièrement bonnes, des composés des métaux du groupe du fer, même pour la synthèse de l'alcool méthylique, ce qui jusqu'ici, n'avait jamais 75 été fait. Le composé obtenu avec l'oxyde de cobalt et l'oxyde de zinc, est connu depuis longtemps sous le nom de vert de Rimann et il est obtenu par calcination, à une température élevée, des mélanges des oxydes cor- 80 respondants.

Ce composé est considéré comme une solution d'oxyde de cobalt dans l'oxyde de zinc. On a trouvé au contraire, qu'il s'y trouve un composé $ZnO \cdot Co^2 O^3$, qui cristallise dans le 85 système cubique (caractérisé par une cellule élémentaire ayant pour côté $9^{\circ} A$), et qui, à la température de la synthèse de l'alcool, n'est pas décomposé par l'hydrogène et par l'oxyde de carbone. C'est à la présence de ce 90 composé qu'il faut attribuer la puissance catalytique élevée des catalyseurs à base de cobalt et de zinc.

Pour la préparation de ces composés comme catalyseurs, on peut employer le 95 procédé suivant : On précipite simultanément les hydrates de cobalt et de zinc des solutions de sels de Co et de Zn, on les lave, on les sèche et on les porte à des températures élevées dans une atmosphère 100 oxydante. On obtient ainsi un produit fortement coloré en vert (vert de Rimann) qui ne change pas d'aspect en étant chauffé ultérieurement dans un courant d'hydro-

gène à 400°, température à laquelle de l'oxyde de cobalt libre se serait décomposé. Ce produit est introduit directement dans l'appareil de catalyse et fonctionne très bien, 5 comme catalyseur, à des pressions élevées et de préférence à des températures de 300° à 450°. Plus simplement, le composé $ZnO \cdot Co^2 O^3$ est obtenu par calcination des nitrates.

Des catalyseurs préparés par le procédé 10 susdit, mais en ajoutant aux sels de cobalt et de zinc des sels des métaux trivalents, tels que le chrome, peuvent aussi être employés pour la préparation de l'alcool méthylique. On a trouvé qu'un catalyseur particulière- 15 ment approprié était celui qui est constitué par une partie d'oxyde de cobalt, une partie d'oxyde de chrome, et trois d'oxyde de zinc.

Le mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène, au lieu d'être obtenu par simple 20 purification du gaz d'eau ou de gaz de distillation, est obtenu suivant la présente invention, par addition d'hydrogène électrolytique à un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène, préparés par un procédé spécial, qui permet d'obtenir des mélanges 25 ayant une pureté très élevée, ce qui est non seulement très utile, mais encore, permet de supprimer les installations de purification qui sont très coûteuses.

30 A cet effet, on emploie un type particulier de gazogène fonctionnant au coke et à l'oxygène, et qui permet d'atteindre des températures très élevées, non réalisables au moyen des gazogènes à air, ordinaires, mais qui sont 35 nécessaires pour obtenir des rendements en oxyde de carbone et en hydrogène très élevés, sans la formation simultanée de quantités considérables d'anhydride carbonique. L'alimentation par l'oxygène empêche en 40 outre, que les gaz obtenus ne contiennent de l'azote atmosphérique, dont la présence, tout en n'étant pas nuisible, à cause des petites quantités d'amines qu'il peut produire, cause une plus grande dépense d'énergie 45 motrice et un rendement plus petit.

L'oxygène nécessaire dans ce procédé, n'augmente pas le coût de la production, car on emploie l'oxygène électrolytique, lequel est un sous-produit de la préparation 50 de l'hydrogène qui est employé pour corriger le mélange de gaz sortant du gazogène, afin de le porter à la composition plus favo-

nable de deux volumes d'hydrogène pour chaque volume d'hydrogène pour chaque volume d'oxyde de carbone. 55

RÉSUMÉ.

Procédé pour la préparation industrielle de l'alcool méthylique, caractérisé en ce que 1° Des mélanges appropriés d'oxyde de carbone et d'hydrogène sont dirigés, à des pres- 60 sions élevées, sur des catalyseurs constitués par des mélanges d'oxyde ferreux avec des oxydes d'autres métaux bivalents, tels que le magnésium, le manganèse, le chrome, le zinc, le beryllium, etc. 65

2° Le catalyseur est constitué par un mélange d'oxyde ferreux, avec de l'oxyde de zinc et de l'oxyde chromeux.

3° On emploie un catalyseur où lesdits oxydes sont dans les proportions d'un atome 70 de fer pour chaque atome de chrome et trois de zinc.

4° Les catalyseurs sont constitués par des composés d'oxyde de cobalt avec des oxydes de métaux bivalents, difficilement réduc- 75 tibles.

5° On emploie comme catalyseur, un composé d'oxyde de zinc et d'oxyde de cobalt.

6° Les composés constituant les catalyseurs sont obtenus et employés sous forme 80 de mélanges intimes ou bien sous forme de solutions solides, avec un excès d'oxyde du métal bivalent.

7° Le composé d'oxyde de cobalt et d'oxyde de zinc est un mélange intime ou une solution 85 solide avec un excès d'oxyde de zinc.

8° Le catalyseur est constitué par un produit connu sous le nom de vert de Rinman.

9° Le catalyseur est composé d'oxyde de 90 cobalt et d'oxydes de métaux bivalents obtenus en présence de petites quantités d'oxydes de métaux trivalents.

10° Le catalyseur est un mélange ou bien une solution solide de composés obtenus 95 avec les oxydes de cobalt, de zinc et de chrome.

11° Lesdits oxydes sont dans la proportion de trois atomes de zinc et un atome de chrome pour chaque atome de cobalt.

12° On emploie des mélanges d'oxyde 100 de carbone et d'hydrogène, pratiquement dépourvus d'azote et de méthane, obtenus en employant un gazogène à coke, alimenté par de l'oxygène pur et par de la vapeur

d'eau surchauffée en employant de l'oxygène électrolytique.

13° Le mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène est obtenu à partir du méthane ou bien de gaz naturels, riches en méthane, directement à l'aide d'une combustion partielle, à pression ordinaire et température élevée de ces gaz dans de l'oxygène pur.

14° On emploie une chambre de combustion thermiquement isolée, contenant du matériel réfractaire, poreux, résistant aux

températures élevées et activé à l'aide de catalyseurs, dans laquelle arrivent, sous forme de jets et préalablement chauffés, l'oxygène et le gaz contenant le méthane, ces gaz étant chauffés au préalable, de préférence en utilisant la chaleur des gaz sortant de ladite chambre de réaction.

MM. G. NATTA ET M. FALDINI.

Par procuration :

Cabinet J. BONNET-THIRION.