

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

XIV. — Arts chimiques.

1. — Produits chimiques.

N° 593.942

Production de composés organiques oxygénés.

1381

SOCIÉTÉ BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK résidant en Allemagne.

Demandé le 4 février 1925, à 13^h 42^m, à Paris.

Déposé le 8 juin 1925. — Publié le 2 septembre 1925.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 7 février 1924. — Déclaration du déposant.)

On a déjà proposé de produire du méthanol ou d'autres composés organiques oxygénés par voie catalytique aux dépens des oxydes de carbone et de l'hydrogène, et il a été constaté 5 que l'aptitude des masses de contact à provoquer la formation de composés oxygénés est considérablement amoindrie ou même complètement annihilée par la présence de fer, de nickel ou de cobalt dans lesdites masses de 10 contact. Il a été en outre recommandé d'exclure les métaux cités ou leurs composés également des gaz à mettre en œuvre, ainsi que du four de contact et des autres parties des appareils lésées par les gaz.

15 Or, on a trouvé, d'après la présente invention, que le fer, le nickel et le cobalt, qui seront désignés dans la suite comme «métaux du groupe du fer», non seulement perdent la propriété d'entraver la formation de composés 20 oxygénés, mais qu'ils peuvent même exercer une excellente activité catalytique dans le sens désiré, si l'on utilise les métaux en question ou leurs oxydes en combinaison avec d'autres éléments ou composés, cette combinaison 25 pouvant être soit chimique, soit physique. Des masses de contact propres au but proposé et renfermant du fer, du nickel ou du cobalt peuvent consister par exemple en oxydes ou autres composés de ces métaux en combinaison 30 avec des composés oxygénés tels que par exemple les oxydes de chrome, de vanadium,

de tungstène, de zirconium, d'aluminium, de titane, etc., difficilement réductibles et aptes à former, avec les composés des métaux du 35 groupe du fer mis en œuvre, des composés ou des cristaux mixtes. Ou bien, on peut utiliser les métaux du groupe du fer eux-mêmes sous forme d'alliages ou de composés avec un ou plusieurs autres éléments appropriés, tels que exemple le manganèse, le chrome, le 40 tungstène, l'étain, le zinc, le solum, le bore, le soufre, le phosphore, l'arsenic ou d'autres métalloïdes à l'exclusion du carbone, etc. Il est toutefois nécessaire que le métal du groupe du fer soit, dans les masses de 45 contact de ce genre, saturé ou même sursaturé de l'élément qui y est dissous ou combiné. Un alliage de fer devra par exemple consister exclusivement en cristaux mixtes et ne pas renfermer de cristaux de fer libre. Conformé- 50 ment à la présente invention, les catalyseurs consistant en fer additionné d'une proportion suffisante de soufre, de phosphore, d'arsenic ou d'autres métalloïdes excepté le carbone donnent lieu à la formation de quantités 55 abondantes de composés organiques oxygénés, tels qu'alcools, cétones, acides, esters etc., tandis que les masses de contact renfermant du fer libre ne permettent pas la production, en quantités tant soit peu considérables, de 60 composés organiques oxygénés à partir de mélanges d'oxydes de carbone et d'hydrogène,

Prix du fascicule : 2 francs.

mais provoquent seulement la formation de méthane et d'eau, en même temps qu'un dépôt de carbone. L'activité des masses de contact dont il s'agit peut encore être améliorée par l'addition d'alcalis ou d'autres composés des métaux alcalins. Dans bien des cas, la nature des produits formés peut être plus ou moins modifiée par rapport aux produits obtenus au moyen de masses de contact exemptes de métaux du groupe du fer; il peut se former par exemple de plus fortes proportions d'alcools supérieurs, de cétones, d'acides, etc.

Pour maintenir le plus longtemps possible l'activité catalytique des masses de contact en question, il est en général avantageux d'avoir soin qu'elles renferment toujours une certaine proportion d'oxygène combiné; on peut à cet effet ajouter aux gaz une faible proportion d'oxygène ou bien remplacer l'hydrogène, en partie ou même en totalité, par de la vapeur d'eau. D'autre part, l'hydrogène peut aussi être accompagné ou remplacé partiellement ou totalement par des hydrocarbures tels que le méthane. Une proportion plus forte d'oxyde de carbone dans le mélange gazeux favorise également la formation de produits à poids moléculaire plus élevé et réduit la production d'eau, tandis qu'un volume prépondérant d'hydrogène favorise la production du méthanol.

Les gaz à catalyser d'après le procédé de la présente invention doivent, comme pour les procédés déjà connus, être exempts de fer carbonylé, qui serait décomposé par les masses de contact et formerait à leur surface un dépôt de fer métallique libre, qui donnerait lieu à des réactions parasites. Les masses de contact ainsi revêtues de fer pourraient toutefois récupérer leur activité catalytiques par combinaison du fer libre déposé par exemple au soufre ou à l'arsenic. Il faudra également éviter qu'il ne se forme dans les appareils mêmes des composés volatiles des métaux du groupe du fer par le contact des gaz avec des surfaces de tels métaux; dans ce but, on fera ou revêtira les surfaces lésées par les gaz de métaux appropriés n'appartenant pas au groupe du fer, par exemple de cuivre, d'aluminium, d'argent, de manganèse, de chrome, etc. ou d'alliages de fer appropriés, tels que par exemple l'acier V 2 A de la

maison Krupp, ou de fer combiné ou saturé, au moins superficiellement, de soufre, d'arsenic, ou d'autres des éléments cités ci-dessus. Il faudra toutefois, dans ce dernier cas, tenir compte du fait que le soufre et certains autres éléments pourraient être éliminés par l'action des gaz réducteurs à température élevée, par exemple au-dessus de 400° C.

Exemple 1. — Faire dissoudre 1 partie de nitrate de manganèse et 1 partie de chlorure de nickel dans de l'eau et précipiter par 2 parties de carbonate de potasse. Évaporer le mélange sans filtration préalable, puis sécher le résidu vers 120°. On obtient ainsi une masse de contact propre à catalyser, vers 320° et sous 300 atm. de pression, un mélange gazeux composé d'un volume d'acide carbonique, d'un volume d'oxyde de carbone et de deux volumes d'hydrogène en fournissant de l'alcool méthylique accompagné d'autres alcools, d'acides organiques, d'esters et de cétones.

Exemple 2. — Faire fondre 10 parties de fer métallique avec 10 parties de zinc, puis introduire dans le métal fondu 20 parties d'acide tungstique. La masse de contact ainsi obtenue fournit vers 460°, avec un mélange gazeux comprimé à 200 atm. et composé de 40 % d'oxyde de carbone, et de 60 % d'hydrogène, un produit brut consistant en alcool méthylique et en composés organiques oxygénés à poids moléculaire plus élevé.

Exemple 3. — Malaxer de l'oxyde ferrique hydraté avec 10 % de son poids d'oxyde chromique hydraté, faire sécher, puis réduire en grains. La masse est ensuite imbibée de 40 % de nitrate de zinc et de 40 % de permanganate de potasse employés sous forme de solutions. En faisant passer sur cette masse de contact, vers 380°, un mélange gazeux comprimé à 300 atm. renfermant 30 % d'oxyde de carbone, 30 % de méthane, 30 % d'hydrogène et 10 % d'acide carbonique, d'azote, etc. et préparé en dirigeant un mélange de gaz d'éclairage et d'oxyde de carbone sur un catalyseur provoquant la formation de méthane, on obtient un mélange d'alcool méthylique avec de l'alcool éthylique, de l'alcool propylique, de l'acétone, des acides, etc. Une masse de contact à base de fer, de manganèse et d'arsenic agit de façon analogue.

Exemple 4. — Une masse de contact com-

posée de 80 % d'oxyde de nickel, et de 20 % d'oxyde de chrome fournit, vers 320° et sous 800 atm. de pression, avec un mélange gazeux consistant en 1 volume d'oxyde de carbone et 2 volumes d'hydrogène, de l'eau et de l'alcool méthylique accompagné de proportions notables d'alcools supérieurs. Le rendement en ces derniers augmente, tandis que la formation d'eau diminue si l'on ajoute du méthane au mélange gazeux. Cette addition a en outre l'avantage de réduire considérablement le risque de surchauffage soudain de la masse de contact. L'addition de vapeur d'eau au mélange gazeux a un effet analogue.

Exemple 5. — Une masse de contact consistant en 60 parties d'oxyde de zinc et 30 parties d'oxyde de chrome et se prêtant fort bien à la production du méthanol à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène perd cette aptitude par l'addition de 10 parties d'oxyde de fer libre. Elle fournit alors presque exclusivement des hydrocarbures et de l'eau et provoque un fort dépôt de carbone. Mais si l'on y ajoute encore 5 parties de soufre, elle redevient propre à fournir, avec un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène vers 400° et sous 200 atm. de pression, des quantités abondantes d'alcool méthylique accompagné de produits à poids moléculaire plus élevé.

D'autres métalloïdes, tels que le tellure, le phosphore, l'arsenic, etc. ou les métaux qui s'en rapprochent, tels que l'étain, l'antimoine, le bismuth, etc. ont une action analogue à celle du soufre.

Exemple 6. — Faire dissoudre de l'acier au manganèse dans un acide, évaporer la solution à siccité, puis délayer le résidu avec une solution aqueuse de 20 % d'acide vanadique et de 20 % d'acide chromique et faire sécher vers 120°. En dirigeant sur cette masse de contact, vers 350° et sous 200 atm. de pression, un mélange gazeux composé de 20 % d'acide carbonique et de 80 % d'hydrogène, on obtient des produits organiques oxygénés.

Exemple 7. — Imbiber 100 parties d'oxyde de zinc dans l'ordre indiqué des solutions de 10 parties d'acide chromique, 10 parties de nitrate ferrique, 10 parties de carbonate de potasse et 5 parties de pentoxyde d'arsenic, puis sécher vers 150°. En faisant passer sur cette masse de contact, vers 350° et sous

200 atm. de pression, un mélange gazeux complètement sec et exempt de fer carbonyle, renfermant 60 % d'oxyde de carbone et 40 % d'hydrogène, on obtient un produit consistant en alcool méthylique accompagné de faibles proportions d'alcools éthylique, propylique, isobutylique et autres et d'acides, par exemple d'acides formique et acétique.

Exemple 8. — Malaxer 3 parties d'oxyde de cobalt hydraté avec une partie d'oxyde d'uranium et 1 partie d'oxyde de manganèse, faire sécher, réduire en grains, puis imbiber d'une solution concentrée de carbonate de potasse. Diriger sur cette masse de contact, vers 400° et sous 800 atm. de pression du gaz d'éclairage débarrassé auparavant par du charbon actif ou par du gel de silice de composés sulfurés et d'hydrocarbures benzéniques et consistant environ en 50 % d'hydrogène, 30 % de méthane, 12 % d'oxyde de carbone, 4 % d'éthylène et 4 % d'azote.

Dans le récipient refroidi et maintenu sous pression se condense un liquide renfermant du méthanol, de l'alcool éthylique et des alcools supérieurs, des cétones saturées et non saturées et encore d'autres composés organiques. Le gaz résiduel peut être dirigé dans un nouveau four de contact ou refoulé par une pompe à circulation une seconde fois sur la même masse de contact. Il peut être recomplété par l'addition de gaz d'éclairage frais ou de ceux de ses constituants qui sont entrés en réaction.

RÉSUMÉ.

L'invention a pour objet :

1° Un procédé pour la production catalytique de composés organiques oxygénés aux dépens des oxydes du carbone et d'hydrogène ou d'hydrocarbures riches en hydrogène ou de mélanges d'hydrogène et d'hydrocarbures au moyen de masses de contact renfermant les éléments du groupe du fer ou leurs composés, procédé consistant en substance à maintenir, pour éviter la formation d'hydrocarbures, les métaux du groupe du fer ou leurs oxydes à l'état combiné pendant la catalyse de préférence en ayant soin que les masses de contact renferment pendant toute la durée de la catalyse de l'oxygène combiné.

2° Un mode d'exécution du procédé défini sous 1), consistant en substance :

- a) A utiliser comme masses de contact des alliages de métaux du groupe du fer dans lesquels lesdits métaux soient au moins saturés, de préférence même sursaturés, des substances qui y sont dissoutes;
- b) A ajouter aux masses de contact des composés alcalins ou alcalino-terreux;
- c) A remplacer l'hydrogène partiellement ou totalement par de la vapeur d'eau;
- 10 d) A utiliser des gaz absolument exempts de composés volatils des métaux du groupe du fer et à maintenir les surfaces des appareils

exposées au contact des gaz exempts de ces métaux à l'état libre.

3° Les masses de contact renfermant des métaux du groupe du fer ou leurs oxydes à l'état combiné, telles qu'elles viennent d'être définies, en tant que nouvelles, et leurs applications industrielles.

SOCIÉTÉ BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK.

Par procuration :

BÉRYL.