

## MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

## BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 670.763

2512

## Procédé pour la fabrication synthétique de l'alcool méthylique.

M. GIULIO NATTA résidant en Italie.

Demandé le 4 mars 1929, à 15<sup>h</sup> 39<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 24 août 1929. — Publié le 4 décembre 1929.

(Demande de brevet déposée en Italie le 13 mars 1928. — Déclaration du déposant.)

Il est connu que, en soumettant des mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène, à l'action de catalyseurs sous une haute pression et à une haute température, il est possible d'obtenir des carbures d'hydrogène ou des composés organiques oxygénés (méthane, alcool méthylique, alcools supérieurs, aldéhydes, acides, éthers etc.) dans des proportions et avec des rendements très divers, selon les conditions expérimentales et suivant la nature de la substance catalysante. Quelques impuretés, présentes même en quantité relativement petite dans les catalyseurs, peuvent altérer radicalement l'allure de la synthèse ; elles peuvent, par exemple, donner du méthane au lieu des alcools.

A cause de la très grande variété de produits qu'on peut obtenir d'un même mélange gazeux dans les mêmes conditions de température et de pression, on conçoit l'importance du choix du catalyseur, qui est le facteur fondamental sur lequel se fonde tout procédé ayant pour but la production par les composants du gaz d'eau des produits liquides plus appréciés.

Plusieurs catalyseurs ont été proposés pour la synthèse de l'alcool méthylique. Ces catalyseurs, tous artificiels, sont ordinairement obtenus par voie humide et doivent subir un procédé préliminaire de filtration,

lavages, dessiccation et procédés mécaniques pour les agglomérer sous une forme dont la compacité soit convenable.

Quelques uns ont besoin d'une préparation soignée et d'autres doivent, avant l'emploi, être traités préalablement par réduction. On a proposé des catalyseurs ayant pour support des matériaux inertes tels que l'amiante, qui délayent le catalyseur actif ainsi que d'autres qui sont obtenus par l'addition de substances étrangères qui agissent à la façon d'agglutinants sur les mélanges d'oxydes qui sont, par eux-mêmes, poudreux et, par conséquent, impropres au remplissage de l'espace catalytique dans lequel des gaz circulent souvent à une vitesse notable. Plusieurs des catalyseurs proposés sont très coûteux, spécialement ceux qui sont obtenus par l'addition comme activants, des composés de certains métaux rares tels que l'uranium, le thorium, le cobalt etc.

Le procédé suivant, pour la synthèse de l'alcool méthylique et d'autres produits organiques, est basé sur l'emploi, comme catalyseurs, de certains minéraux présentant un pouvoir catalytique très fort, même s'ils sont employés à l'état même dans lequel on les trouve, dans la nature, sans aucun traitement préalable.

La smithsonite, minéral constitué principalement comme on le sait, de carbonate

de zinc, est considérablement actif. Le minéral brut, cristallin, quoique contenant des parties jaunâtres, rougeâtres, brunes et verdâtres dues aux impuretés de la gangue et  
 5 quoique contenant des éléments étrangers comme le fer, le manganèse, la chaux, la silice peut être, après un broyage grossier, introduit directement dans les tours de catalyse. Réchauffé préalablement à une température proche de 400°, il est prêt à être  
 10 employé à la synthèse. Même la smithsonite blanche, plus pure, dont l'aspect est cristallin, présente un très fort pouvoir catalytique.

15 La smithsonite calcinée ne peut pas, au point de vue de la catalyse, être considérée comme de l'oxyde de zinc commun. Ceci est démontré par son extraordinairement forte activité qui doit être attribuée à la  
 20 présence de plusieurs substances, intimement distribuées sous la forme de solutions solides homogènes, ou de composés qu'il n'est pas possible d'obtenir artificiellement. Même les mélanges artificiels obtenus en  
 25 précipitant simultanément les carbonates de zinc avec ceux de manganèse, de fer, de calcium etc. sont, beaucoup moins actifs que la smithsonite. Il est connu que la diffusion à l'état solide à des températures très éloignées de la température de fusion n'a lieu  
 30 qu'avec une extrême lenteur. Dans la smithsonite naturelle ces solutions solides ont eu le temps de se former pendant les très longues époques géologiques par cristallisation des solutions fort diluées ; probable-  
 35 ment sous des températures et pressions très élevées, dans tout un ensemble de conditions qu'on ne peut pas reproduire artificiellement.

40 La smithsonite peut être réchauffée jusqu'à 400, 450° avant l'emploi ou même être employée telle que dans l'appareil de synthèse.

45 D'après des comparaisons quantitatives, il résulte que dans des mêmes conditions d'espace catalytique, de température et de vitesse des gaz, la smithsonite minérale a une activité énormément plus forte que celle du carbonate ou de l'oxyde de zinc et de  
 50 chrome (obtenu suivant les procédés indiqués par Patart et par la « Badische Soda und Anilin Fab ») qui est ordinairement

réputé un des meilleurs catalyseurs.

On doit remarquer que les impuretés présentes dans la smithsonite, et en particulier  
 55 le fer, ne sont pas nuisibles mais, au contraire, probablement elles en augmentent le pouvoir catalytique. Même certaines qualités de smithsonite vertes, dues à la présence  
 60 de carbonates ferreux en mélange isomorphe avec le carbonate de zinc, peuvent être employées avantageusement pour la synthèse de l'alcool méthylique sans avoir en même temps la formation du méthane.

On a traité un gaz qui a été obtenu par  
 65 action de l'oxygène électrolytique et de la vapeur d'eau sur le charbon en éliminant, par lavage, une partie de son anhydride carbonique : ce mélange gazeux, contenant  
 presque 30 p. % d'oxyde carbone, 7 p. %  
 70 d'anhydride carbonique, plus 60 p. % d'hydrogène et seulement des traces d'oxygène et d'azote, soumis à une pression de 260-300 atmosphères et à une température d'à  
 peu près 400°, a donné une augmentation  
 75 de 20 p. % dans le rendement pour chaque passage, pour chaque dm<sup>3</sup> d'espace catalytique brut, avec une vitesse du gaz presque de 15 mètres cubes à l'heure. Le liquide condensé est principalement constitué d'al-  
 80 cool méthylique et il contient seulement de très petites quantités d'eau. Par simple distillation, ce liquide peut donner de l'alcool méthylique, à un degré de pureté très élevé.

Le rendement reste assez élevé même à  
 85 des températures dépassant 400° ou même quelque peu inférieures.

Il est déjà satisfaisant à 340, 350° et même sous des pressions peu supérieures  
 90 à 100 atmosphères.

Le catalyseur présente par sa compacité, la propriété avantageuse de ne pas présenter des surchauffages localisés et il présente une stabilité notable. Après un fonctionnement assez long avec des gaz non purifiés, il ne présente aucune rétrogradation  
 95 dans son activité catalytique.

Le minéral, par sa notable activité, par son prix réduit, par ses appréciables propriétés mécaniques, par sa stabilité, peut  
 100 être employé sans requérir aucun traitement préalable avec un avantage appréciable dans la synthèse de l'alcool méthylique.

Outre l'alcool méthylique, dans le cas que

le mélange gazeux circule avec une grande lenteur, on peut obtenir aussi d'autres composés organiques oxygénés très appréciés.

RÉSUMÉ :

- 5 1° Procédé pour la fabrication synthétique de l'alcool méthylique et d'autres substances organiques oxygénées par le traitement du mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène, caractérisé en ce qu'on em-

ploie, comme catalyseur, la smithsonite minérale;

2° Procédé suivant 1°, caractérisé en ce qu'on emploie comme catalyseur la smithsonite naturelle préalablement réchauffée jusqu'à 400, 450°.

G. NATTA.

Par procuration :  
Cabinet J. BONNET-TUNON.