

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 689.757

1629

Procédé de fabrication de méthanol et autres composés oxygénés organiques.

Société dite : IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED résidant en Angleterre.

Demandé le 9 mai 1927, à 14<sup>h</sup> 15<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 2 juin 1930. — Publié le 11 septembre 1930.

(Demande de brevet déposée en Angleterre le 12 mai 1926 aux noms de Synthetic Ammonia & Nitrates Limited & Harold Greville Smith. — Déclaration du déposant.)

La présente invention se rapporte à la production de composés organiques oxygénés par réduction catalytique d'oxydes de carbone et elle vise particulièrement la production de méthanol au moyen de mélanges d'hydrogène et d'oxyde de carbone sous pression élevée et en présence d'un agent catalytique.

Il a été découvert qu'une masse de contact préparée de manière à avoir la composition  $4ZnO \cdot CrO_3$  constitue un catalyseur particulièrement actif pour cette réaction et permet d'obtenir des rendements élevés en méthanol à des températures relativement basses, par exemple, à 300°-400° C, et l'invention a plus particulièrement pour objet la préparation et l'utilisation de ce catalyseur ainsi que cela va maintenant être décrit.

On a déjà proposé d'utiliser des compositions contenant du zinc et du chrome, mais, la masse de contact particulière, formant l'objet de la présente invention, donne des résultats sortant des limites ordinaires.

En se référant à un catalyseur de composition  $4ZnO \cdot CrO_3$ , la demanderesse désire qu'il doit être entendu qu'elle désigne du chromate basique de zinc pouvant contenir des quantités variables d'eau et non pas

un catalyseur se trouvant dans des conditions de synthèse, car, en fait, il n'est pas sous cet état. L'invention est basée sur le fait qu'une substance préparée avec la composition mentionnée donne un bon catalyseur dans des conditions synthétiques.

L'invention peut être mise en œuvre de la manière suivante :

De l'oxyde de zinc finement divisé ( $ZnO$ ) ou de l'hydroxyde de zinc  $Zn(OH)_2$  placé en suspension dans de l'eau est traité à la température ordinaire avec un léger excès d'acide chromique ( $CrO_3$ ).

Par excès d'acide chromique on entend un léger excès au delà de la proportion d'une molécule d'acide pour quatre molécules d'oxyde ou d'hydroxyde de zinc. Il est préférable d'utiliser une suspension faible, par exemple, 1 molécule de zinc sous forme d'hydroxyde par 10 litres d'eau et l'acide chromique est ajouté sous forme de solution concentrée, le mélange étant agité vigoureusement. Le précipité jaune de chromate basique de zinc est séparé et séché. Il est, alors, introduit sous forme convenable, par exemple sous forme de boules dans l'appareil catalytique, et traité avec un mélange gazeux formé de deux parties d'hydrogène et d'une partie d'oxyde

de carbone à la pression atmosphérique à une température de 360° C. Au bout d'un temps court durant lequel une réduction partielle ou tout autre changement de la masse de contact est obtenu, la pression du mélange gazeux est élevée à 200 atmosphères, quand la production du méthanol commence et continue ensuite de manière satisfaisante. La durée complémentaire et l'efficacité du catalyseur dépendent de la pureté des gaz de réaction. Le soufre a un effet peu préjudiciable et tel que 10 à 15 % (du poids total de la masse de contact) peuvent être fixés dans le catalyseur, sans qu'il en résulte de diminution marquée de son activité. Les composés volatils du fer, du cobalt et du nickel doivent être exclus ainsi que cela a été décrit dans les brevets anglais : 227.147 du 28 août 1923, 228.959 du 23 août 1923 et 231.285 du 8 février 1924 et la précaution d'exclure le fer du système doit aussi être prise. La quantité de gaz doit être comprise entre 20 et 50 m<sup>3</sup> par heure (le mélange de gaz étant mesuré à pression et à température normales) et par kilogramme de masse de contact. La réduction du chromate basique de zinc peut aussi être exécutée en dehors de l'appareil. Dans tous les cas, des précautions doivent être prises pour que la température de la masse de contact ne s'élève pas trop pendant la réduction. Si des sels alcalins sont mélangés intimement avec le catalyseur ci-dessus décrit, celui-ci devient particulièrement approprié à la production de composés organiques oxygénés tels que des alcools de rang plus élevé que le méthanol, par exemple, le butanol, notamment, si l'amenée des gaz est réduite, par exemple, à 5 m<sup>3</sup> par heure et par kilogramme de catalyseur. La masse de contact de composition 4 ZnO CrO<sub>3</sub> préparée par

double décomposition de sels convenables, par exemple, du sulfate de zinc et du chromate de sodium, de préférence, en présence d'alcali contient, ordinairement, des sels alcalins absorbés et est de même apte à la production d'alcools de rangs plus élevés. Si on désire utiliser le catalyseur ainsi préparé à la fabrication du méthanol seul, ce catalyseur doit être lavé complètement de manière à enlever autant que possible les sels alcalins et la précipitation doit être exécutée à l'aide d'une solution chaude et en agitant afin que le minimum de sels alcalins soit absorbé.

En général, le catalyseur est bien meilleur lorsqu'il est préparé dans une solution diluée.

L'invention n'est pas limitée aux conditions opératoires précises décrites dans l'exemple précité; des modifications à ces conditions peuvent être apportées conformément à la technique établie pour la synthèse du méthanol et de réactions gazeuses similaires.

#### RÉSUMÉ :

1° Catalyseur destiné à la production de composés organiques oxygénés à l'aide d'oxydes de carbone et d'hydrogène à des températures et des pressions élevées.

2° Catalyseur conforme au précédent et dont la composition est 4ZnO CrO<sub>3</sub> ou celle des composés dans lesquels ce catalyseur est converti par réduction, ce catalyseur libre de sels alcalins solubles donnant du méthanol pur et, lorsqu'il contient ces sels alcalins, des alcools de rangs plus élevés.

Société dite :

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

Par procuration :

Paul Rouin.