

BREVET D'INVENTION.

REV. — Arts chimiques.

1. — Produits chimiques.

N° 571.354

2670

Procédé pour la production de composés organiques oxygénés.

SOCIÉTÉ BADISCHE ANILIN & SODA-FABRIK résidant en Allemagne.

Demandé le 1^{er} octobre 1923, à 14^h 16^m, à Paris.

Délivré le 31 janvier 1924. — Publié le 16 mai 1924

(2 demandes de brevet et de brevet additionnel déposées en Allemagne : brevet, le 22 février 1923; brevet additionnel, le 19 mars 1923. — Déclaration du déposant.)

La réduction de l'oxyde de carbone ou de l'anhydride carbonique par l'hydrogène sous pression et à température élevée peut fournir, si l'on se sert de masses de contact appropriées, du méthanol ou d'autres composés organiques oxygénés.

Or on a trouvé, d'après la présente invention, que ledit procédé donne des résultats particulièrement avantageux si l'on utilise pour sa réalisation des masses de contact qui renferment des mélanges d'oxydes métalliques non réductibles en métal dans les conditions opératoires dont il s'agit, ces oxydes provenant de métaux appartenant à des groupes différents du système périodique et étant pris en proportions telles que l'oxyde le plus basique prédomine. Entrent en ligne de compte pour la préparation de catalyseurs mixtes de ce genre notamment les oxydes non réductibles de métaux du 2^e au 7^e groupe du système périodique.

On peut citer à titre d'exemple d'une combinaison appropriée le couple oxyde de chrome + oxyde de zinc avec une quantité pondérante de ce dernier, le mélange pouvant renfermer par exemple pour une molécule d'oxyde de chrome 2 à 12 et même davantage de molécules d'oxyde de zinc. Il en est à peu près de même des couples oxyde de zinc + oxyde d'uranium, oxyde de zinc + oxyde de

vanadium, oxyde de zinc + oxyde de tungstène, oxyde de magnésium + oxyde de molybdène, oxyde de cérium + oxyde de manganèse, etc. Les mélanges d'oxydes peuvent encore être additionnés d'autres ingrédients, 35 par exemple de métaux.

La préparation de masses de contact mixtes de ce genre peut s'effectuer par simple mélange intime des constituants, par précipitation commune de leurs solutions, par fusion commune de sels convenables, ou de toute autre façon appropriée. On peut aussi se servir de supports pour le catalyseur.

Il est avantageux d'avoir soin que les masses de contact ne renferment ni fer ni nickel ou qu'elles n'en contiennent tout au plus que des quantités relativement faibles, que les gaz soient également exempts de composés volatils du fer ou du nickel et que les appareils ne donnent pas non plus lieu à une souillure des masses de contact par du fer, ce qu'on peut éviter par exemple en faisant les appareils de cuivre ou en les revêtant de ce métal.

L'emploi des masses de contact peut s'effectuer à des températures situées entre 200 et 550° C. La pression dépassera de préférence 50 atmosphères; il n'y a pas pour elle de limite supérieure. Pour isoler les produits formés, qui consistent suivant les cas en alcool méthylique pratiquement pur ou en mélanges 60

d'alcool méthylique avec des quantités plus ou moins importantes de composés oxygénés huileux, insolubles dans l'eau, le mieux est de les condenser en refroidissant, sans supprimer la pression, les gaz provenant de la réaction, les gaz résiduels pouvant, après addition de gaz frais pour remplacer ceux qui ont réagi, être ramenés sur le catalyseur. Le mélange d'oxyde de carbone ou d'acide carbonique et d'hydrogène, dans lequel ce dernier gaz sera de préférence en quantité prépondérante quant au volume, peut renfermer en outre encore des hydrocarbures, de l'azote, etc.

Exemple. — Diriger vers 400°, sous une pression de 200 atmosphères, un mélange gazeux exempt de fer carbonyle et composé de 30 parties d'oxyde de carbone, 64 parties d'hydrogène, 4 parties d'azote, 1 partie de méthane et 1 partie d'anhydride carbonique sur une masse de contact préparée en mélangeant à l'état humide 90 parties d'oxyde de zinc avec 10 parties d'acide chromique et en réduisant ce mélange, avec son emploi, dans le four même de contact par le mélange gazeux défini ci-dessus, dirigé sur le mélange dans les conditions indiquées. En refroidissant sous pression les gaz qui proviennent de la réaction, on réalise une condensation abondante de méthanol presque pur.

On obtient des résultats analogues si l'on remplace le catalyseur employé au présent

exemple par les mélanges suivants : 85 parties d'oxyde de zinc, imbibées de 15 parties de nitrate de vanadium ou 90 parties d'oxyde de cadmium avec 10 parties d'acide chromique. Même de l'oxyde de zinc renfermant seulement 1 % d'acide chromique représente encore un excellent catalyseur.

RÉSUMÉ.

L'invention a pour objets principaux :

- 1° Un procédé pour la production de méthanol ou d'autres composés organiques oxygénés par réduction catalytique de l'oxyde de carbone ou de l'anhydride carbonique ou de tous deux par l'hydrogène sous pression et à température élevée, consistant en substance à utiliser des masses de contact qui renferment des mélanges d'oxydes métalliques non réducibles en métal dans les conditions opératoires adoptées, ces oxydes provenant de métaux appartenant à des groupes différents du système périodique et étant pris en proportions telles que l'oxyde le plus basique prédomine.
- 2° Les masses de contact définies sous 1°, en tant que nouvelles et leurs applications industrielles.

SOCIÉTÉ BADISCHE ANILIN
& SODA-FABRIK.

Par procuration :
BIEBER.

Erratum au brevet n° 571.354.

La mention de priorité étant erronée, il faut substituer la ligne suivante à celle qui est placée dans le titre :

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 23 juillet 1928. — Déclaration du déposant.)