

OFFICE NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

XIV. — Arts chimiques.

1. — Produits chimiques.

N° 571.355

Procédé pour la production synthétique du méthanol.

3291

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

Demandé le 1^{er} octobre 1923, à 14^h 17^m, à Paris.

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

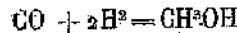
(Demandes de brevets déposées en Allemagne les 3, 16 mars et 3, 21 avril 1923. —
Déclaration du déposant.)

La production synthétique du méthanol par réduction catalytique de l'oxyde de carbone n'a pas fourni jusqu'à présent de résultats économiques malgré les diverses propositions faites dans ce but.

Or on a trouvé, d'après la présente invention, qu'on peut obtenir le méthanol par réduction catalytique des oxydes du carbone avec de très bons rendements et avec une vitesse de réaction considérable, de façon à permettre une utilisation pratique du procédé, si l'on se sert de masses de contact qui renferment, en outre d'un ou de plusieurs éléments à action catalytique, encore du titane, du vanadium, du chrome ou du manganèse ou d'autres éléments des 4^e, 5^e, 6^e ou 7^e groupe du système périodique se rapprochant des éléments cités, ou encore du bore, ou bien des composés des éléments en question ou plusieurs de ces éléments ou composés. On peut nommer à titre d'exemples d'éléments additionnels du genre cité encore le cérium, le thorium, l'uranium, le molybdène ou le tungstène, d'autres éléments des groupes en question, se rapprochant de ceux qui viennent d'être énumérés, pouvant toutefois aussi être utilisés.

On se servira avantageusement de mélanges d'oxyde de carbone ou d'acide carbonique ou de tous deux et d'hydrogène dans lesquels ce

dernier gaz se trouve en quantité prépondérante, de préférence en proportions répondant aux équations :



et $\text{CO}^2 + 3\text{H}^2 = \text{CH}^2\text{OH} + \text{H}^2\text{O}$ 35

ou en une proportion encore plus élevée. Cet excès d'hydrogène est indispensable en cas qu'on se serve de masses de contact consistant en mélanges des oxydes de chrome, de manganèse, de molybdène, de titane, de cérium, avec le cobalt, l'osmium, le palladium et le zinc. On peut utiliser des excès d'hydrogène très considérables, par exemple une fois et demie ou même plusieurs fois la proportion calculée selon les équations ci-dessus. Le mélange gazeux peut en outre renfermer de l'azote, des hydrocarbures et d'autres gaz. Les gaz sont bien purifiés avant la réaction et peuvent aussi être desséchés.

En observant les conditions qui viennent d'être définies, on obtient déjà à des températures relativement basses un méthanol d'un degré de pureté élevé.

La préparation des masses de contact peut s'effectuer des façons les plus diverses, et les proportions des composants peuvent varier dans de vastes limites. On peut par exemple prendre les éléments additionnels cités sous forme de leurs oxydes supérieurs, qui possè-

dent un caractère acide, et les combiner en un sel avec l'élément catalyseur, puis soumettre les sels ainsi formés, tels que par exemple vanadates, chromates, manganates, borates, etc., à une réduction. On peut aussi utiliser des mélanges desdits oxydes à caractère acide avec les éléments catalyseurs. Enfin, on peut encore préparer les masses de contact de toute autre manière appropriée. On peut aussi utiliser des supports pour le catalyseur, les matières les plus diverses pouvant servir à cet effet.

Il est particulièrement avantageux, en vue d'obtenir un méthanol aussi pur que possible, d'utiliser des masses de contact du genre qui vient d'être défini renfermant le moins possible de composés des métaux alcalins; on débarrassera donc les masses de contact avant leur emploi aussi complètement que possible des composés de métaux alcalins, notamment de ceux possédant une réaction alcaline, qu'elles pourraient contenir, par suite de leur mode de préparation, ou bien on aura soin d'éviter la présence de composés des métaux alcalins déjà lors de la préparation des masses de contact. Si l'on répartit les masses de contact sur des supports, on utilisera comme tels de préférence des matériaux non susceptibles de céder une quantité notable d'alcali. Par cette précaution, la formation de produits huileux est complètement évitée ou en tout cas fortement réduite.

La température à laquelle s'effectue la réaction peut être poussée jusqu'au delà de 500°, mais elle ne dépassera en général pas 300° et restera même le plus souvent notablement au-dessous, ce qui favorise éminemment la formation de méthanol pur. Pour la pression, il n'y a pas de limite supérieure. Certaines masses de contact relativement peu actives exigent de très fortes pressions et des températures assez élevées pour fournir des rendements abondants.

Il importe encore que les masses de contact soient en tout à fait exemptes de fer et de nickel ou qu'elles n'en renferment en tout cas que des quantités relativement faibles et seulement simultanément avec d'autres métaux catalyseurs, sans quoi elles donneraient lieu à la formation de méthane ou d'autres hydrocarbures.

Exemple 1. — Faire dissoudre 86 kg. de

nitrate de cuivre et 8 à 10 kg. d'acétate de chrome, y introduire 50 kg. de fibres d'amiante, puis porter à l'ébullition, précipiter par le carbonate de soude, filtrer, laver et faire sécher. On effiloche ensuite l'amiante et on réduit vers 190 à 200° par l'hydrogène. En dirigeant sur cette masse de contact vers 220 à 250° sous une pression d'environ 100 atmosphères un mélange gazeux sec renfermant 1 volume d'oxyde de carbone pour 20 volumes d'hydrogène, on obtient du méthanol avec un excellent rendement; il peut se former en même temps de faibles quantités d'huiles insolubles dans l'eau, ainsi qu'un peu de méthane.

On peut aussi se servir de mélanges d'acide carbonique et d'hydrogène, pouvant encore renfermer en outre de l'oxyde de carbone, de l'azote, des hydrocarbures et d'autres gaz.

Exemple 2. — Introduire dans une solution étendue de 56 kg. de chromate de potasse 50 kg. d'amiante, puis ajouter une solution de 70 kg. de nitrate de cuivre, ce qui provoque la précipitation de chromate de cuivre sur la fibre d'amiante. Laver, faire sécher, effiloche l'amiante et réduire vers environ 200° dans un courant d'hydrogène. Cette masse de contact fournit déjà vers 220° de très bons rendements en méthanol.

Donnent également des rendements favorables le chromate d'argent, le chromate d'argent et de cuivre, puis les molybdates ou tungstates d'argent ou de cuivre ou d'autres métaux catalyseurs, ou encore d'autres mélanges, y compris ceux qui renferment plusieurs éléments catalyseurs ou plusieurs éléments additionnels.

Exemple 3. — Faire dissoudre 25 kg. d'acétate de cuivre neutre et 21,3 kg. de nitrate d'argent dans de l'eau, y incorporer 50 kg. de fibres d'amiante, porter à l'ébullition, ajouter 25 kg. d'acide chromique, évaporer tout en mélangeant fréquemment, faire sécher puis effiloche l'amiante et réduire vers 400° sous une pression d'environ 25 atmosphères dans un courant d'hydrogène.

En dirigeant sur cette masse de contact, vers 230° sous une pression d'environ 120 atmosphères, un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène renfermant ces deux gaz environ dans le rapport de 1 à 6, on obtient du méthanol avec un bon rendement.

Une masse de contact ayant une action analogue peut s'obtenir en faisant réagir le chromate de potasse avec l'acétate de cuivre et le nitrate de plomb en présence d'amiante.

5 *Exemple 4.* — Faire dissoudre 84 kg. de nitrate de cuivre et 10 kg. de nitrate d'uranyle dans de l'eau, puis y introduire 50 kg. d'amiante. Porter ensuite à l'ébullition, précipiter par la lessive de potasse, filtrer, laver à 10 fond, sécher, effiloche l'amiante et réduire vers 200° par l'hydrogène. Cette masse de contact fournit vers 220° sous 70 atmosphères de pression du méthanol très pur avec un excellent rendement et une grande vitesse de 15 réaction.

17 *Exemple 5.* — Diriger vers 230° sous environ 100 atmosphères de pression un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène (environ dans le rapport de 1 à 10) sur une 20 masse de contact renfermant 636 parties de cuivre, 114 parties d'uranium et 39 parties de manganèse précipités sur un support sous forme de leurs oxydes ou de leurs carbonates. En refroidissant sous pression les gaz provenant de la réaction, on obtient un excellent 25 rendement en méthanol. La teneur de cette masse de contact en uranium et en manganèse ou en l'un de ces deux éléments peut être notablement plus élevée.

30 *Exemple 6.* — Diriger vers 220° sous environ 100 atmosphères de pression un mélange de 10 parties d'oxyde de carbone et de 90 parties d'hydrogène sur une masse de contact consistant en amiante sur lequel se 35 trouve réparti un mélange intime de 50 parties de bioxyde de manganèse, 30 parties d'oxyde de cuivre, 15 parties d'oxyde de cobalt et 5 parties d'oxyde d'argent. Avant l'emploi, cette masse de contact est réduite vers 40 200° dans un courant d'hydrogène. Le mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène ayant passé sur cette masse de contact abandonne par refroidissement un liquide consistant principalement en méthanol.

45 On obtient également des résultats favorables en utilisant les oxy-sels fournis par les éléments du 5° et du 7° groupe du système périodique avec les éléments catalyseurs. Sont par exemple avantageux les produits de réduction du vanadate de cuivre ou d'argent, 50 du manganate de cuivre ou d'argent, etc.

Exemple 7. — Faire dissoudre dans de

l'eau 10 kg. de nitrate de thorium et une quantité de nitrate de cuivre correspondant à 21,8 kg. de cuivre, y incorporer 50 kg. 55 d'amiante, porter à l'ébullition, précipiter par un excès de lessive de potasse, essorer, laver jusqu'à neutralité, faire sécher, effiloche l'amiante et réduire vers 200° dans un courant d'hydrogène. 60

En dirigeant sur cette masse de contact, vers 220° sous une pression d'environ 100 atmosphères, un mélange sec d'oxyde de carbone et d'hydrogène renfermant ces deux gaz environ dans le rapport de 1 à 7, on obtient 65 un bon rendement en méthanol.

Exemple 8. — Faire dissoudre dans de l'eau 10 kg. de nitrate d'uranyle, 5 kg. de nitrate de thorium et une quantité de nitrate de cuivre correspondant à 21,8 kg. de cuivre, 70 y incorporer 50 kg. d'amiante, porter à l'ébullition, précipiter par un excès de lessive de potasse, essorer, laver jusqu'à neutralité, faire sécher, effiloche l'amiante et réduire vers 200° dans un courant d'hydrogène. 75

En dirigeant sur cette masse de contact, vers 220°, un mélange sec d'oxyde de carbone et d'hydrogène environ dans le rapport de 1 à 5, on obtient sous une pression de 35 at- 80 mosphères, une forte proportion du mélange gazeux entrant en réaction, un liquide consistant principalement en méthanol. D'autres composés organiques, notamment des substances huileuses, ne se forment pour ainsi dire pas ou seulement en quantités tout à fait 85 minimes.

Si l'on fait passer sur la même masse de contact, au lieu du mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène, un mélange sec d'anhydride carbonique et d'hydrogène, environ 90 dans le rapport de 1 à 5, à une température de 220° et sous une pression d'environ 100 atmosphères, il se condense par refroidissement du mélange gazeux qui quitte le four de contact un liquide composé principalement de 95 méthanol et d'eau.

Exemple 9. — Faire passer sous une pression de 150 atmosphères et à une température de 220° un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène renfermant ces deux gaz en- 100 viron dans le rapport de 1 à 10 sur une masse de contact préparée de la façon décrite à l'exemple 8 en remplaçant toutefois le nitrate de thorium par la même quantité de nitrate

céreaux. Le gaz provenant de la réaction fournit par refroidissement un liquide consistant principalement en méthanol. La réaction s'effectue déjà de façon satisfaisante à des pressions beaucoup moins élevées.

La pression et les proportions d'oxyde de carbone ou d'acide carbonique et d'hydrogène mises en œuvre peuvent varier dans de vastes limites; il est toutefois avantageux de prendre toujours un excès d'hydrogène. La proportion de gaz entrant en réaction et le rendement croissent lorsque la pression augmente.

RÉSUMÉ.

L'invention a pour objet:

- 1° Un procédé pour la production de méthanol ou de produits consistant essentiellement en méthanol par réduction catalytique de l'oxyde de carbone ou de l'acide carbonique sous pression et à température élevée, consistant en substance à utiliser des catalyseurs renfermant, en outre d'un ou de plusieurs éléments à action catalytique, simultanément du titane, du vanadium, du chrome, du manganèse ou d'autres éléments des 4^e, 5^e, 6^e ou 7^e groupe du système périodique se rap-

prochant des éléments cités, ou du bore, ou plusieurs des éléments en question ou leurs composés, et à utiliser de préférence des mélanges gazeux renfermant de l'hydrogène en quantité prépondérante par rapport à l'oxyde de carbone ou à l'acide carbonique, cette dernière condition étant obligatoire en cas qu'on se serve de masses de contact consistant en mélanges des oxydes du chrome, du manganèse, du molybdène, du titane, du cérium avec le cobalt, l'osmium, le palladium et le zinc.

2° Un mode d'exécution du procédé défini sous 1^o, consistant en substance à utiliser des masses de contact du genre défini sous 1^o pratiquement exemptes de composés des métaux alcalins.

3° Les masses de contact définies sous 1^o et 2^o, en tant que nouvelles, et leurs applications industrielles.

4° L'alcool méthylique, soit brut ou purifié, préparé selon le procédé défini sous 1^o.

SOCIÉTÉ BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK.

Par procuration :

G. BAÉRY.