

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. XIV. — Cl. 1.

N° 633.139

412

Catalyseurs réalisant la synthèse de l'alcool méthylique par hydrogénéation de l'oxyde de carbone.

Société anonyme : COMPAGNIE DE BÉTHUNE résidant en France (Pas-de-Calais).

Demandé le 6 août 1926, à 14^h 46^m, à Paris.

Délivré le 22 octobre 1927. — Publié le 21 janvier 1928.

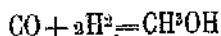
[Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'art. 11 § 7 de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.]

Il est connu que le nickel actif réalise l'hydrogénéation de l'oxyde de carbone suivant la réaction :



5 cette réaction, qui se produit facilement sous la pression atmosphérique, est accélérée par une pression élevée. Le fer, le cobalt, les métaux de la série du platine agissent de la même façon.

10 Si l'on veut orienter la réaction vers la formation d'alcool méthylique



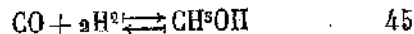
l'intervention de la pression devient nécessaire et il faut prendre comme catalyseur des 15 oxydes que l'hydrogène ne peut réduire à l'état métallique : oxyde de zinc, oxyde de chrome, par exemple. Ces oxydes peuvent être employés, soit seuls, soit mélangés entre eux, soit mélangés à des métaux qui, pris isolément, seraient sans action catalytique dans 20 cette réaction. On a préconisé dans ce sens un mélange d'oxyde de zinc et de cuivre métallique.

25 Ces catalyseurs se présentent sous forme de poudres insolubles qui doivent être agglomérées soit par compression, soit agglutinées

avec de la gomme arabique, dextrine, etc. Les catalyseurs obtenus par ce procédé ont une action très lente, ils exigent l'emploi d'appareils de catalyse de très grandes dimensions et une circulation des gaz en circuit fermé, ce qui présente de nombreux inconvénients.

On réalise déjà des catalyseurs bien supérieurs à ces derniers en employant les formiates 35 des métaux donnant des oxydes irréductibles et en les déposant sur un support très poreux, charbon actif ou charbon de bois par exemple suivant le procédé décrit dans la demande déposée le 17 juillet 1926 sous le 40 n° P. V. 222.947.

Or, l'activité du catalyseur est un facteur de la plus haute importance, en effet l'équilibre



se déplace d'autant plus vers la formation d'alcool méthylique, que la température de réaction est plus basse; encore faut-il que la vitesse de réaction soit suffisante pour que le procédé soit industriellement applicable. Or le propre du catalyseur est d'orienter 50 la réaction et d'en accélérer sa vitesse.

On a trouvé que, contrairement à ce que l'on pourrait supposer, l'adjonction de nickel,



considéré jusqu'à présent comme catalysant exclusivement la formation de méthane, aux catalyseurs précités pour la synthèse de l'alcool méthylique donnait lieu à une amélioration considérable de ces catalyseurs, sans pour cela qu'ils soient plus sensibles aux causes diverses de détérioration ou d'empoisonnement. Au contraire, la durée d'activité des catalyseurs se trouve prolongée; ceux-ci résistent mieux à une surchauffe accidentelle, en même temps ils permettent de diminuer la température de réaction et les rendements de l'opération.

Exemple d'application :

On dissout dans 350 cm³ d'eau distillée bouillante 50 gr., de formiate de zinc et 50 gr., de formiate de chrome; on ajoute un sel de nickel (5 grammes de formiate de nickel par exemple), on chauffe au rouge dans un creuset couvert 150 gr., de charbon actif et on le jette dans la solution qu'on évapore ensuite à sec.

Sur le catalyseur ainsi constitué on fait passer à raison de 2.000 litres à l'heure un mélange gazeux constitué par :

CO	8 %
H ²	74.6 %
CH ⁴	1.6 %
N ²	15.6 %

sous une pression de 800 kilogs par cm² et à une température de 300°; le gaz n'effectuant qu'un seul passage sur le catalyseur, on obtient dans ces conditions 230 cm³ d'alcool méthylique titrant 90° G. L. à l'heure, ce qui représente 75 % de l'oxyde de carbone transformé en alcool méthylique.

Le taux de l'oxyde de carbone dans le

mélange gazeux peut varier dans des proportions considérables sans nuire au catalyseur. En cas de surchauffe l'activité du catalyseur n'est pas diminuée et son action se poursuit dans les mêmes conditions dès que la température normale est rétablie.

RÉSUMÉ.

Procédé de fabrication de catalyseurs réalisant la synthèse des alcools et plus particulièrement celle de l'alcool méthylique par hydrogénation de l'oxyde de carbone, caractérisé :

1° Par l'emploi du nickel, sous forme de métal, d'oxyde, ou de sels, ajouté en proportion de 2 à 10 % à des oxydes métalliques non réductibles par l'hydrogène, soit seuls, soit mélangés entre eux ou avec d'autres métaux qui, pris isolément, ne catalyseraient pas la réaction.

2° Par l'emploi du nickel, pris sous forme de métal, d'oxyde, ou de sels, ajouté en proportion de 2 à 10 % à des sels solubles des métaux donnant des oxydes non réductibles par l'hydrogène, le mélange étant déposé sur un support très poreux.

3° Par du nickel, pris sous forme de métal, d'oxyde, ou de sels réductibles en métal, dans les conditions de l'expérience, mélangé en proportion de 2 à 10 % aux formiates des métaux donnant des oxydes non réductibles par l'hydrogène, pris, soit seuls, soit mélangés entre eux.

Société anonyme : COMPAGNIE DE BÉTHUNE.

Par procuration :

Henri ELLOUX.

