

## MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

## BREVET D'INVENTION.

Gr. XIV. — Cl. 1.

N° 635.023

402

Perfectionnements aux catalyseurs pour la production du méthanol synthétique.

Société dite: COMMERCIAL SOLVENTS CORPORATION résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 25 mai 1927, à 15<sup>h</sup> 10<sup>m</sup>, à Paris.

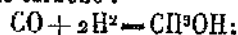
Délivré le 10 décembre 1927. — Publié le 5 mars 1928.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 26 mai 1928. — Déclaration du déposant.)

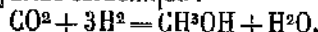
L'invention est relative à la production de méthanol par la combinaison catalytique à haute pression d'oxydes de carbone avec de l'hydrogène, et a plus directement trait à la 5 préparation et à l'emploi de catalyseurs perfectionnés dans le procédé.

Le méthanol peut être produit en combinant des oxydes de carbone avec de l'hydrogène en présence d'un catalyseur approprié, 10 à une pression et à une température élevées. L'oxyde de carbone, l'anhydride carbonique et le mélange de ces deux gaz peuvent être employés, ces substances réagissant avec l'hydrogène suivant les réactions suivantes :

15 Oxyde de carbone :



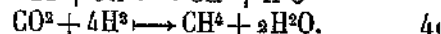
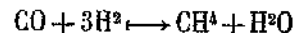
Anhydride carbonique :



On remarquera que lorsque l'anhydride 20 carbonique est le gaz employé, une molécule d'eau est formée pour chaque molécule de méthanol produite. D'autre part, lorsque de l'oxyde de carbone pur est utilisé, il n'est théoriquement produit rien d'autre par la 25 réaction que du méthanol. Actuellement, dans la pratique, l'oxyde de carbone pur et l'anhydride carbonique pur sont tous deux difficiles à obtenir économiquement, de sorte que la 30 réagir un mélange d'oxyde de carbone et

d'anhydride carbonique avec de l'hydrogène.

En outre des réactions produisant du méthanol, il y a, dans la synthèse du méthanol, des réactions accessoires indésirables qui diminuent le rendement du produit désiré. La principale réaction accessoire qui peut se produire est la formation du méthane, qui est indiquée ci-dessous :



En plus de la réaction accessoire donnant du méthane, il y a d'autres réactions accessoires qui ont parfois lieu et dans lesquelles sont produits des esters, des aldéhydes, des acides organiques, des cétones, et des hydrocarbures autres que le méthane, ces réactions se produisant par suite de la polymérisation ou condensation du méthanol ou de ses produits de décomposition. 40

Lorsqu'un mélange de gaz comprenant des oxydes de carbone mélangés avec un excès d'hydrogène par rapport à la quantité théoriquement requise pour produire du méthanol, est envoyé sur une substance catalytique comprenant des métaux ou leurs oxydes, à une pression supérieure à 50 atmosphères et à une température supérieure à 250° C., il se produit presque toujours une réaction entre les constituants gazeux. L'importance de cette réaction dépend à un certain degré du nombre 60

Prix du fascicule : 5 francs.

de litres de gaz passant par heure dans un litre de catalyseur, de la température et de la pression, mais il n'en est pas moins vrai que dans les conditions indiquées, les oxydes de

5 carbone et l'hydrogène réagissent jusqu'à un certain point dans tous les cas.  
Les substances formées par un procédé de ce genre dépendent, à la fois en ce qui concerne l'identité et la quantité, presque entièrement de la nature et de l'activité de la substance catalytique présente. Les catalyseurs pour la production de méthanol proposés antérieurement ont été de deux types principaux :

5 1° Des mélanges de métaux finement divisés, ou, ce qui est l'équivalent, des mélanges d'oxydes métalliques facilement réductibles;

2° Des mélanges d'oxydes de métaux non réductibles, ou difficilement réductibles dans

10 les conditions de la synthèse du méthanol.  
Antérieurement, également, une catégorie d'oxydes métalliques facilement réductibles, c'est-à-dire les oxydes de fer, de nickel et de cobalt, a été décrite comme étant absolument

15 sans valeur pour la production de catalyseurs en vue de l'obtention de méthanol, étant donné que ces métaux, dans les conditions normales, empêchent la formation de méthanol, la réaction produisant seulement du méthane.  
Les auteurs de la présente invention ont découvert un nouveau type de catalyseur pour la production de méthanol, qui donne un rendement plus élevé en méthanol que ceux

5 précédemment employés dans l'industrie, et procure en même temps un méthanol très pur non contaminé par les sous-produits. Un avantage supplémentaire découlant de l'emploi des catalyseurs perfectionnés consiste en ce

10 que la formation de méthane dans le procédé (avec destruction résultante d'hydrogène précieux) est pratiquement éliminée.  
Les auteurs de la présente invention ont maintenant découvert un nouveau type de catalyseur précieux, pour la production de méthanol, qui comprend trois éléments principaux :

1° Un ou plusieurs oxydes métalliques non réductibles, tels que le zinc, le magnésium,

0 le cadmium, le chrome, le vanadium, le tungstène, etc.;

2° Un ou plusieurs oxydes métalliques faci-

lement réductibles, tels que le cuivre, l'argent, le fer, le nickel, le cobalt, etc.;

3° Un sel métallique haloïde. 55

On remarquera que dans le catalyseur amélioré, on peut employer des substances normalement nuisibles à la réaction du méthanol, savoir : les métaux propres à la production de méthane, savoir : fer, nickel ou

60 cobalt. Dans les compositions améliorées du catalyseur, ces substances normalement nuisibles sont avantageuses, exerçant apparemment seulement une action catalytique normale d'hydrogénation productrice de méthanol. 65  
Ou, on peut utiliser des oxydes facilement réductibles, tels que ceux de cuivre ou d'argent qui sont déjà connus dans l'industrie comme étant des constituants avantageux de certains catalyseurs pour la production de méthanol. Toutefois, dans ces cas, les catalyseurs

70 améliorés contenant des sels haloïdes produisent des résultats bien meilleurs que ceux connus dans l'industrie pour des mélanges de catalyseurs identiques sous les autres rapports. 75  
La façon précise dont les sels métalliques haloïdes produisent l'amélioration n'est pas connue des auteurs de la présente invention. Il existe au moins trois théories permettant d'expliquer le phénomène, savoir :

1° Le sel métallique haloïde agit comme agent ordinaire « favorable » à l'augmentation d'activité du catalyseur; 80

2° Le sel métallique haloïde agit conjointement avec d'autres oxydes métalliques présents dans le catalyseur pour produire des composés d'oxychlorure qui, à leur tour, servent d'agent « favorable » au catalyseur, ou peuvent modifier l'état purement physique de la masse de façon à produire un catalyseur

90 plus actif;  
3° Le sel métallique haloïde peut être réduit par le contact à haute pression avec de l'hydrogène et des oxydes de carbone pendant le début de son emploi comme catalyseur et le métal résultant, finement divisé, peut augmenter l'activité du catalyseur, ou le sel métallique haloïde peut d'abord réagir avec un autre métal quelconque produisant le sel haloïde de celui-ci, qui peut être réduit de la

100 même manière.  
Toutefois, l'explication précise du résultat amélioré obtenu par l'addition de sels métalliques haloïdes aux catalyseurs pour la pro-

duction de méthanol n'est pas connue et ne fait pas partie de la présente invention.

Pour produire les présents catalyseurs améliorés, il n'est pas nécessaire que la quantité de sel métallique haloïde ajoutée ait un rapport exact au point de vue du poids avec les autres constituants du catalyseur, bien que la quantité de sel haloïde ajoutée devrait, de préférence, être inférieure à un équivalent chimique de la quantité de l'oxyde métallique principal présente dans le catalyseur.

A titre d'exemples, on va citer un certain nombre de catalyseurs spécifiques. Afin d'indiquer l'efficacité comparative de ces catalyseurs dans la production de méthanol, on a choisi une série type de conditions d'emploi, comme suit :

Les rendements indiqués en produits condensés provenant de la réaction du méthanol, par l'emploi des catalyseurs suivants sont basés sur l'effet produit en faisant passer par heure un mélange de 75.000 à 100.000 litres de gaz comprenant 8 % d'anhydride carbonique, 3 % d'oxyde de carbone et 89 0/0 d'hydrogène à travers un litre de granules de catalyseur sous une pression de 140 kg. par cm<sup>2</sup> et à une température de 340-400° C.

En choisissant une série type de conditions, l'intention des auteurs de la présente invention est simplement de montrer ainsi l'efficacité du catalyseur et non pas de restreindre aucunement le cadre de l'invention. La modification des conditions de la réaction modifiera naturellement les résultats, mais ceux-ci seront toujours proportionnés au catalyseur employé.

Par exemple, si on augmente le nombre de litres de gaz passant par heure à travers un litre de catalyseur, on obtiendra un rendement horaire plus élevé; une vitesse plus grande dans l'espace produit un rendement plus grand par heure; une augmentation de la pression de travail a le même effet. De même, l'emploi d'oxyde de carbone pur au lieu d'anhydride carbonique ou d'un mélange de ces deux gaz donne lieu à un pourcentage plus grand en méthanol dans le produit condensé et, étant donné que l'oxyde de carbone semble réagir plus facilement, on obtient un volume plus grand de produits condensés.

*Exemple I.* — On fait dissoudre 8 kgs de nitrate chromique ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) et 1.5 kg.

de nitrate de nickel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) dans 150 litres d'eau et à cette solution on ajoute la quantité théorique (5.4 litres à 12.75 normal) d'hydroxyde d'ammonium pour précipiter l'hydroxyde de chrome et l'hydrate de nickel. La solution est alors centrifugée pour récupérer les hydrates précipités et le précipité résultant est bien lavé à l'aide d'eau, séché et divisé en granules.

Les granules résultants sont humectés d'une solution aqueuse de 200 grammes de chlorure de zinc et à nouveau séchés, ils sont alors prêts à être utilisés.

Le rendement par heure en produit condensé est d'environ 1 litre, et contient environ 35 % de méthanol.

*Exemple II.* — On fait dissoudre 2250 grammes de nitrate de nickel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) dans 250 litres d'eau et on chauffe la solution à 95° C. On ajoute alors 7500 grammes d'oxyde de zinc en agitant. A cette solution, on ajoute ensuite une quantité suffisante d'hydroxyde d'ammonium pour précipiter le nickel sous la forme d'hydrate de nickel. La masse précipitée est récupérée par décantation et filtration, elle est lavée, séchée et divisée en granules.

A cette masse on ajoute une solution contenant 740 grammes de chlorure de zinc et la masse est à nouveau séchée.

Le rendement par heure est d'environ 1 litre et contient environ 30 % de méthanol.

Si la quantité de chlorure de zinc employée est doublée, le rendement par heure en produit condensé sera porté à environ 2.5 litres et le pourcentage en méthanol sera porté à environ 58 %.

La substitution en chlorure de zinc de quantités chimiquement équivalentes de chlorure de magnésium ou de bromure de zinc produit des résultats analogues.

*Exemple III.* — On fait dissoudre 2250 grammes de nitrate de cobalt ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) dans 250 litres d'eau et on chauffe la solution à 95° C. On ajoute alors 7.5 kgs d'oxyde de zinc, après quoi on brasse vigoureusement la solution et on ajoute une quantité suffisante d'hydroxyde d'ammonium pour précipiter le cobalt sous la forme d'hydrate de cobalt. La masse précipitée est récupérée par décantation et filtration, elle est lavée, séchée et divisée en granules. Les granules sont alors humectés d'une solution contenant 1480 grammes de

chlorure de zinc et ils sont séchés à nouveau.

Le rendement par heure en produit condensé est environ de 1.5 litre et contient environ 58 % de méthanol.

5 *Exemple IV.* — Si le chlorure de zinc de l'exemple III est remplacé par 1300 grammes de bromure de magnésium, le rendement par heure en produit condensé et le pourcentage de méthanol ne sont pas grandement modifiés.

10 *Exemple V.* — On fait dissoudre 3500 grammes de nitrate ferrique dans 50 litres d'eau et on ajoute suffisamment d'hydroxyde d'ammonium pour précipiter la totalité du fer sous la forme d'hydroxyde ferrique. La masse floconneuse est livrée et lavée, on y ajoute  
15 9 kgs d'oxyde de zinc et le mélange est bien brassé. On laisse sécher la masse pâteuse résultante et on la divise ensuite en granules. A ces granules on ajoute une solution contenant  
20 1500 grammes de chlorure ferrique. La masse est à nouveau séchée et elle est alors prête à être utilisée.

Le rendement par heure en produit condensé est d'environ 1.5 litre et contient environ  
25 55 % de méthanol.

*Exemple VI.* — On fait dissoudre 4 kgs de nitrate chromique ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) et 750 grammes de nitrate de nickel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) dans 5 litres d'eau. On ajoute, en brassant,  
30 2.5 kgs d'oxyde de zinc, on chauffe la masse jusqu'à siccité et on chauffe ensuite encore jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs d'oxyde nitrique, le mélange étant ainsi transformé en oxyde chromique, oxyde de nickel et  
35 oxyde de zinc. La masse résultante est divisée en granules qui sont ensuite humectés d'une solution contenant 450 grammes de chlorure de zinc. Les granules sont à nouveau séchés et sont alors prêts à être utilisés. Si on le  
40 désire, on peut ajouter 450 grammes de dextrine ou d'un agent agglutinant analogue, de sorte qu'on obtient des granules plus fermes en les séchant.

Le rendement par heure en produit condensé est d'environ 2.5 litres contenant environ  
45 58 % de méthanol.

*Exemple VII.* — Au lieu d'humecter les granules du catalyseur de l'exemple VI de chlorure de zinc, une quantité chimiquement  
50 équivalente de chlorure chromique peut être employée. Les résultats ne seront pas grandement modifiés.

*Exemple VIII.* — 2600 grammes d'oxyde de zinc en poudre sont mélangés par tamisage soigné avec 500 grammes d'oxyde de cuivre  
55 noir. Le mélange résultant est humecté avec une solution aqueuse contenant 150 grammes de chlorure cuivreux et 200 grammes de dextrine. La masse résultante est séchée et brisée en morceaux et elle est alors prête à être  
60 utilisée.

Le rendement par heure en produit condensé est d'environ 1.2 litre contenant environ  
40 % de méthanol.

#### RÉSUMÉ.

65

L'invention est relative à un catalyseur pour la production de méthanol, comprenant initialement un ou plusieurs oxydes métalliques difficilement réductibles, un ou plusieurs oxydes métalliques facilement réductibles et un sel  
70 métallique haloïde.

L'invention est également caractérisée par les points suivants :

1° Une proportion prédominante d'oxyde difficilement réductible est présente. 75

2° Le sel métallique haloïde est présent en quantités égales à un équivalent chimique ou moins du ou des oxydes difficilement réductibles.

3° Un oxyde du second ou du sixième  
80 groupe de métaux est présent.

4° L'oxyde métallique difficilement réductible comprend un ou plusieurs des métaux suivants : zinc, magnésium, cadmium, chrome, vanadium, tungstène, etc. 85

5° L'oxyde métallique facilement réductible comprend un ou plusieurs des métaux suivants : fer, nickel, cobalt, cuivre, etc.

6° Un chlorure métallique, tel que le chlorure de zinc, ou le chlorure de magnésium,  
90 ou le chlorure de chrome est employé ou un bromure métallique, tel que le bromure de magnésium, ou le bromure de zinc est utilisé.

L'invention a également trait à un procédé perfectionné pour la production de méthanol  
95 synthétique, consistant à faire passer un mélange d'hydrogène et d'oxydes de carbone sous pression (pression supérieure à 50 atmosphères), à une température élevée (350 à 450° C.) sur le catalyseur amélioré qui a été décrit. 100

Société dite :

COMMERCIAL SOLVENTS CORPORATION.

Par représentation :

L. CHASSEVENT.