

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE.

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION

Gr. 14. — Cl. 8.

Bibliotheek

Bur. Ind. Eigendom

N° 26 JUN 1928
636.337

398

Perfectionnements aux catalyseurs pour la production de méthanol synthétique.

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

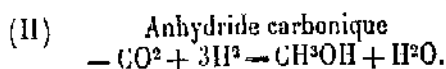
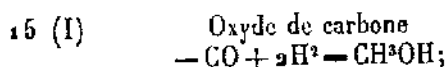
Demandé le 12 mai 1927, à 15 heures, à Paris.

Délivré le 11 janvier 1928. — Publié le 6 avril 1928.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 25 octobre 1926. — 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 trait plus directement à la 5 préparation de catalyseurs améliorés et à leur emploi dans le procédé.

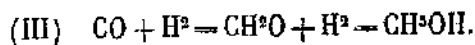
Le méthanol peut être produit en combinant des oxydes de carbone avec de l'hydrogène en présence d'un catalyseur approprié à 10 une température et à une pression élevées. L'oxyde de carbone, l'anhydride carbonique et des mélanges de ces deux gaz peuvent être employés, ces substances réagissant avec l'hydrogène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



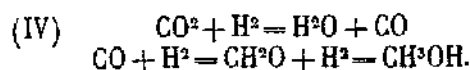
On remarquera que lorsque l'anhydride carbonique est le gaz employé, une molécule d'eau est formée pour chaque molécule de 20 méthanol produite. D'autre part, lorsque de l'oxyde de carbone pur est utilisé, rien d'autre théoriquement que du méthanol n'est produit. Actuellement, dans la pratique, l'oxyde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

thanol est fréquemment réalisée en faisant réagir un mélange d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique avec de l'hydrogène.

La production de méthanol par l'action 30 mutuelle d'hydrogène et d'oxydes de carbone est essentiellement une réaction d'hydrogénation effectuée par des catalyseurs d'hydrogénation. Bien que la réaction du méthanol soit ordinairement représentée suivant les équations (I) et (II) données ci-dessus, il est probable qu'il y a une réaction intermédiaire et que cette réaction peut entraîner la production du formaldéhyde qui est ensuite hydrogénée davantage et transformée en méthanol 40 comme suit :



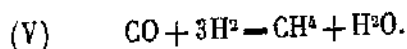
Dans le cas d'anhydride carbonique, la première réaction qui a lieu est probablement la réduction de cette substance en oxyde de 45 carbone, et l'équation (II) peut ainsi être développée comme suit :



Dans certaines conditions, aucune quantité de méthanol n'est produite par la réaction 50 catalytique à haute pression de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone, seul, du méthane

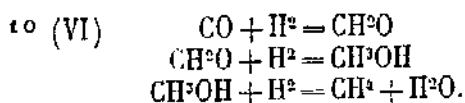
Prix du fascicule : 5 francs.

est formé. Cette réaction est représentée par l'équation suivante :



Il est naturellement certain que l'équation (V) représente la somme de plusieurs réactions intermédiaires. Elle représente l'hydrogénéation complète de l'oxyde de carbone.

Une réalisation possible de la réaction est indiquée ci-dessous :



En outre de la réaction donnant du méthane, il y a d'autres réactions à côté 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 ont lieu comme résultat de la polymérisation ou condensation du méthanol ou de ses produits de décomposition.

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 consistant en des métaux ou en leurs oxydes à une pression supérieure à 60 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 de l'espace, de la vitesse, de la température et de la pression, mais il n'en est pas moins vrai que dans les conditions indiquées, les oxydes de carbone et l'hydrogène réagissent à un certain degré dans tous les cas.

Les substances formées par un procédé de ce genre dépendent, à la fois en ce qui concerne la substance particulière et la quantité, presque entièrement de la nature et de l'activité de la substance catalytique présente. Les catalyseurs du méthanol mentionnés dans des brevets antérieurs et dans des ouvrages techniques sont des combinaisons de métaux ou de leurs oxydes, substances qui exercent normalement un effet catalytique d'hydrogénéation sur les réactions des gaz.

Les ouvrages traitant du procédé cataly-

lique à haute pression pour obtenir synthétiquement le méthanol indiquent que la présence de nickel ou de n'importe lequel de ses composés dans un catalyseur détruit ou contamine le catalyseur et tend à empêcher la formation de méthanol. Bien que le nickel réduit soit un excellent catalyseur d'hydrogénéation pour de nombreuses réactions, on a dit qu'il réagit avec l'oxyde de carbone et avec des mélanges d'hydrogène et d'oxydes de carbone (c'est-à-dire l'oxyde de carbone ou l'anhydride carbonique, ou les deux) employés dans la réaction du méthanol, formant un composé volatil de carbonyle qui, il a été prétendu, empêche la réaction donnant du méthanol. L'effet normal de la présence de nickel d'un catalyseur du méthanol suivant les théories actuelles est de déterminer la réaction d'hydrogène et d'oxyde de carbone pour produire principalement du méthane et de l'eau.

Un procédé a maintenant été découvert permettant d'employer le nickel comme catalyseur du méthanol, de sorte que l'effet catalytique d'hydrogénéation désirable assurant la production de méthanol est obtenu et que la tendance à la formation de méthane est empêchée. Brièvement, le catalyseur au nickel comprend des granules de nickel, préparées en réduisant des composés de nickel avec de l'hydrogène à une température élevée.

Il a été découvert qu'un catalyseur au nickel de ce genre est propre à être utilisé dans la synthèse à haute pression du méthanol, malgré tous les ouvrages antérieurs traitant de la question. Les insuccès des tentatives antérieures pour employer des catalyseurs au nickel dans la réaction donnant du méthanol synthétique sont attribués à la nature et au degré de l'activité catalytique du catalyseur au nickel employé. D'après les expériences des auteurs de la présente invention, les catalyseurs ordinaires au nickel tels que ceux qui ont été employés dans d'autres procédés chimiques analogues ne conviennent pas pour la production de méthanol synthétique. Toutefois, il a été découvert que le nickel réduit, préparé par le traitement par de l'hydrogène, à une température élevée, de composés de nickel pouvant être réduits, tels que l'hydrate, l'oxyde, le nitrate, ou divers sels organiques,

tels que l'oxalate ou le tartrate, peut former un catalyseur très précieux pour la production de méthanol synthétique.

Dans les tentatives antérieures faites pour adapter les catalyseurs au nickel à la production de méthanol synthétique, un catalyseur ayant une grande activité a apparemment été employé et le résultat obtenu a simplement été l'hydrogénation complète de l'oxyde de carbone et sa transformation en méthane, ainsi qu'il a été indiqué dans les équations V et VI. Les catalyseurs au nickel qui ont été trouvés comme étant sans valeur dans les essais antérieurs étaient composés de nickel ou d'oxyde de nickel mélangés avec un support inerte, ou mélangé avec un autre oxyde catalytique. Dans le cas où le catalyseur contenait initialement de l'oxyde de nickel, il aurait naturellement, été réduit en grande partie en nickel métallique, avant l'emploi ou pendant l'emploi. C'est un fait bien établi dans les procédés d'hydrogénation catalytique que le nickel réduit lorsqu'il est mélangé avec une masse support inerte constitue un catalyseur plus actif que ne l'est le composé de nickel identique lorsqu'il est réduit à la même température en l'absence d'un agent de support. Il est également bien connu qu'une température de réduction supérieure à 300° C., toutes choses étant égales d'ailleurs, produit un catalyseur au nickel moins actif que ne le fait une température plus basse. Toutefois, il a été constaté qu'un catalyseur au nickel réduit, à l'état granulaire préparé par la réduction de composés de nickel, *per se*, peut d'une manière satisfaisante servir de catalyseur pour le méthanol, pourvu que le degré voulu

d'activité soit assuré pendant la réduction.

Le nickel réduit à des températures supérieures à 950° C. a peu ou pas d'effet catalytique dans les réactions donnant du méthanol synthétique. Ce fait est attribué à la nature du nickel. Réduit à une température aussi élevée, il constitue un catalyseur par trop inactif. Le nickel réduit à des températures inférieures à 300° C. constitue un catalyseur si actif que son effet dans la réaction du méthanol synthétique est d'hydrogéner complètement l'oxyde de carbone et de produire ainsi seulement du méthane. Il a été découvert que les catalyseurs au nickel produits par la réduction de composés de nickel dans des limites de température comprises entre 300-950° C. peuvent être employés dans la réaction donnant du méthanol synthétique. Il a été en outre découvert que le nickel réduit dans des limites de température comprises entre 500-600° C. est le meilleur catalyseur pour le méthanol synthétique.

Dans le tableau donné ci-dessous les résultats obtenus dans le procédé de production de méthanol synthétique sont indiqués avec les catalyseurs au nickel faisant l'objet de la présente invention. Le procédé a été réalisé en faisant passer un mélange d'hydrogène et d'un oxyde de carbone à travers 10 cm³ d'un catalyseur au nickel en granules sous les pressions et aux températures indiquées, le méthanol étant récupéré en refroidissant les gaz de la réaction et en condensant sous pression. Le pourcentage de méthanol dans le produit de condensation est indiqué et il est bien entendu que dans tous les cas les résidus des produits de condensation ont été de l'eau.

RÉDUCTION DE CATALYSEUR en degrés centigrades.	TEMPÉRATURE DE LA RÉACTION.	PRESSION DE LA RÉACTION.	VITESSE DE PASSAGE DES GAZ à travers le catalyseur.	CENTIMÈTRES CUBES de produits condensés par heure.	POURCENTAGE EN MÉTHANOL.	POURCENTAGE EN OXYDE DE CARBONE dans le gaz.
300	400	210	10000	1.3	51.0	16.5
300	400	210	20000	2.2	47.5	16.5
300	400	210	40000	3.4	43.7	16.0
500	400	210	20000	4.0	20.0	17.0
500	400	210	40000	3.4	46.5	17.0
550	400	210	5000	1.3	78.0	17.0
530	400	210	3500	1.1	82.0	17.0
550	400	210	10000	2.0	62.9	17.0
550	400	210	20000	3.5	53.9	17.0
550	400	210	40000	3.4	49.5	17.0
550	400	210	60000	6.0	50.2	17.0

RÉDUCTION DU CATALYSEUR en degrés centigrades.	TEMPÉRATURE DE LA RÉACTION.	PRESSION DE LA RÉACTION.	VITESSE DE PASSAGE DES GAZ à TRAVERS le catalyseur.	CENTIMÈTRES CUBES de produits condensés par heure.	POURCENTAGE EN MÉTHANOL.	POURCENTAGE EN OXYDE DE CARBONE dans le gaz.
600	380	140	75000	4.7	45.8	10*
600	435	140	75000	2.7	40.0	16.6
950	400	232	20000	1.8	44.3	16.9
950	400	232	40000	2.5	41.6	16.9
950	430	210	35000	2.6	41.0	16.0

* De l'anhydride carbonique a remplacé l'oxyde de carbone dans cet casal.

Dans le but de produire les catalyseurs perfectionnés, on peut employer comme matière de base tout composé de nickel pouvant être facilement réduit, par exemple l'hydrate, l'oxyde, le nitrate, le tartrate ou l'oxalate. La réduction peut être réalisée de la manière ordinaire, connue des personnes expertes dans l'industrie, qui consiste à chauffer des granules du composé de nickel à la température voulue dans un courant d'hydrogène. Le temps précis requis pour la réduction dépend de la surface de la matière exposée et de la vitesse de l'hydrogène à travers le catalyseur. Lorsque la réduction est terminée, il est préférable, bien que cela ne soit pas nécessaire, de laisser le catalyseur réduit refroidir à la température ambiante dans une atmosphère d'hydrogène. Une fois préparé, le catalyseur n'est pas abîmé par l'exposition à l'air.

Si on le désire, la réduction peut être effectuée dans l'appareil pour la production de méthanol synthétique immédiatement avant l'emploi.

Lorsque des granules d'un composé de nickel sont réduits dans des limites de température comprise entre 300-950° C., le catalyseur au nickel réduit est propre à la production de méthanol, ainsi qu'il a été montré par le tableau ci-dessus.

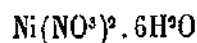
Le nickel ainsi réduit au-dessous de 300° C. conserve un caractère analogue à de la poudre et on ne constate aucune fusion des particules. L'activité catalytique d'une matière de ce genre est si grande que l'hydrogénation complète des oxydes de carbone est réalisée. Le nickel réduit dans les limites de température comprises entre 300-950° C., est apparemment à l'état de fusion naissante telle qu'elle a une activité catalytique juste suffisante pour amener l'hydrogénation de l'oxyde

de carbone à la phase d'obtention du méthanol. Le nickel réduit au-dessus de 950° C. est, ainsi que le pensent les auteurs de la présente invention, fondu au point que l'activité catalytique dans le procédé d'obtention de méthanol se trouve détruite.

Des granules de composé de nickel propres à la réduction peuvent être préparés en humectant le composé en poudre ou cristallin avec de l'eau, en comprimant la masse humectée sous forme de tablettes, et en la laissant sécher lentement. À la place d'eau pure, on peut employer une solution aqueuse diluée d'une substance agglutinante telle que la dextrine, et de meilleures granules sont ainsi obtenus.

De l'hydrate de nickel à l'état pur et sous la forme de granules denses, propre à la réduction et à être utilisé ultérieurement comme catalyseur, peut être préparé de la manière suivante :

Une solution de nitrate de nickel



ou un sel de nickel soluble analogue est formée avec de l'eau distillée à une concentration d'environ 1 %. Cette solution est chauffée à 95-100° C. et est alors traitée par une quantité d'hydroxyde d'ammonium juste suffisante pour la rendre alcaline, ainsi que cela peut être indiqué par le papier réactif «jaune brillant».

On laisse déposer le précipité ainsi formé et on enlève par siphonage ou décantation la liqueur qui surnage. L'hydroxyde de nickel précipité est séparé de toute manière convenable, par exemple par centrifugation, et il est lavé avec environ cinq fois son volume d'eau distillée. Le précipité est à nouveau séparé et, en raison de son caractère volumi-

neux, la séparation finale d'avec l'eau de lavage est le plus avantageusement effectuée à l'aide d'un appareil de centrifugation. Le précipité humide est alors étalé sur des plaques en couches d'environ 1 cm. d'épaisseur et séché à 100-105° C. pendant environ 10-15 heures. Le précipité forme des tourteaux denses et durs pendant la période de séchage et il est ensuite brisé en granules de la dimension voulue pour son emploi comme catalyseur.

Toutefois, il est entendu que l'exemple spécifique du procédé de préparation d'hydrate de nickel pour la réduction et l'emploi ultérieur comme catalyseur pour l'obtention de méthanol, est donné simplement à titre d'indication. D'autres composés de nickel peuvent être employés comme base d'un catalyseur réduit au nickel ainsi qu'il a été indiqué précédemment ici.

Bien que dans le tableau ci-dessus donnant les résultats obtenus dans la production du méthanol synthétique avec des catalyseurs améliorés au nickel, les températures de réaction employées varient de 380 à 430° C., il est entendu que ces catalyseurs agissent pour toute la gamme de températures de réaction employée pour la production de méthanol synthétique, c'est-à-dire de 250 à 450° C.

30 résumé.

L'invention est relative à :

1° Un catalyseur pour la production de méthanol synthétique comprenant du nickel

réduit à l'état de fusion naissante, le nickel étant réduit à une température de 300 à 350° C. et, de préférence, à une température de 500 à 600° C.

2° Un procédé pour l'obtention d'un catalyseur servant à la production de méthanol synthétique, consistant à réduire un composé de nickel avec de l'hydrogène à une température de 300 à 950° C., et de préférence à une température de 500 à 600° C.

Dans une forme de réalisation ce procédé est caractérisé en ce que :

a. De l'hydroxyde de nickel est séparé par précipitation d'une solution aqueuse d'un sel de nickel préalablement à la réduction de cet hydrate avec de l'hydrogène;

b. Une solution aqueuse diluée d'une substance agglutinante telle que la dextrine est employée;

c. On laisse le nickel refroidir dans une atmosphère d'hydrogène.

3° Un procédé de production de méthanol, consistant à faire passer un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone ou d'anhydride carbonique, ou les deux, sous une pression supérieure à 50 atmosphères et à une température de 250-450° C. sur un catalyseur contenant du nickel réduit à l'état de fusion naissante.

Société dite :

COMMERCIAL SOLVENTS CORPORATION.

Par procuration :

L. GRASSET.