

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

400

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 644.525

Perfectionnements aux catalyseurs pour la production du méthanol synthétique.

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

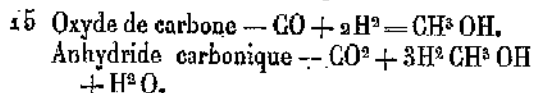
Demandé le 20 juin 1927, à 16^h 40^m, à Paris.

Délivré le 11 juin 1928. — Publié le 9 octobre 1928.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 21 juin 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 plus particulièrement trait à la préparation et à l'emploi dans le procédé de catalyseurs améliorés.

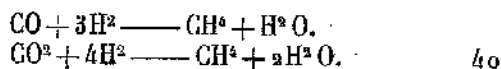
Le méthanol peut être produit en combinant des oxydes de carbone avec de l'hydrogène en présence d'un catalyseur approprié à une température et à une pression élevées. L'oxyde de carbone, l'anhydride carbonique et le mélange de ces deux gaz peuvent être employés, ces substances réagissant avec l'hydrogène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



On remarquera que lorsque l'anhydride carbonique est l'oxyde employé, une molécule d'eau est formée pour chaque molécule de méthanol produite. D'autre part, lorsqu'on emploie de l'oxyde de carbone pur, il n'est théoriquement produit par la réaction rien d'autre 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 synthèse du méthanol est

réalisée en faisant réagir un mélange d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique avec 30 de l'hydrogène.

En plus des réactions produisant du méthanol, il y a, dans la synthèse du méthanol, des réactions accessoires indésirables qui réduisent le rendement du produit 35 désiré. La réaction accessoire principale qui peut se produire est la formation de méthane, qui est indiquée ci-dessous :



En plus de la réaction accessoire produisant du méthane, il se produit parfois d'autres réactions accessoires qui donnent des esters, des aldéhydes, des acides organiques, des cétones et des hydrocarbures 45 autres que le méthane, ces réactions se produisant par suite de la polymérisation ou de la condensation du méthanol ou de ses produits de décomposition.

Lorsqu'on fait passer un mélange de gaz 50 comprenant des oxydes de carbone avec un excès d'hydrogène par rapport à la quantité théoriquement requise pour produire du méthanol sur une substance catalytique comprenant des métaux ou leurs oxydes à 55 une pression supérieure à 50 atmosphères.

Prix du fascicule : 5 francs.

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 de litres de gaz passant par heure à travers un litre de catalyseur, de la température et de la pression, mais il n'est pas moins vrai que, dans les conditions indiquées, les oxydes de carbone et d'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. En général, des métaux finement divisés ou des mélanges d'oxydes métalliques non réductibles en métal libre, dans les conditions de la synthèse du méthanol, sont des substances catalytiques qui déterminent la production d'une quantité plus ou moins grande de méthanol. Le fer et le nickel et leurs oxydes, bien qu'ils soient des catalyseurs d'hydrogénation et de déshydrogénation utiles dans de nombreux autres cas, ont antérieurement été considérés impropres à être utilisés comme catalyseurs pour la production de méthanol en raison de leur action puissante tendant à la production de méthane, qui empêche en grande partie la formation de méthanol, les oxydes de carbone étant réduits en 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 précédemment employés dans l'industrie et en même temps produit un méthanol très pur, non contaminé par des sous-produits. Un avantage supplémentaire découlant de l'emploi des présents catalyseurs consiste en ce que la formation de méthane dans le procédé (donnant lieu par suite à une destruction d'hydrogène précieux) est pratiquement éliminée.

On sait que les oxydes métalliques, non réductibles ou difficilement réductibles en métaux dans les conditions de la réaction pour produire du méthanol, servent de bases ou de matières principales satisfaisantes dans la formulation des catalyseurs

pour la production de méthanol (Brevet aux États-Unis n° 1.558.559 du 27 octobre 1925). Par exemple, les oxydes de métaux du deuxième groupe dans la Table périodique d'éléments, tels que le zinc et le magnésium, peuvent être facultativement employés comme catalyseurs principaux, mais étant donné que les oxydes par eux-mêmes ne sont pas de véritables catalyseurs, ils sont combinés avec des quantités plus faibles d'agents « favorables » aux catalyseurs, qui, à leur tour, peuvent consister en d'autres oxydes métalliques des troisième au septième groupes de la Table périodique d'éléments.

Par exemple, l'oxyde de zinc, perse, n'est pas un catalyseur véritable, mais en étant mélangé avec un oxyde métallique moins basique, tel que les oxydes de chrome, de manganèse, de molybdène, de titanium, de cérium, de vanadium, de tungstène, etc., les dits oxydes additifs agissent apparemment comme agents « favorables » aux catalyseurs, le mélange devient un bon catalyseur pour la production du méthanol.

De même, le magnésium peut être employé pour remplacer le zinc dans la production de catalyseurs de ce genre. Antérieurement, les mélanges de catalyseurs de ce type contenaient uniformément une production plus forte de l'oxyde plus basique (zinc ou magnésium) et une proportion plus faible de l'oxyde additif.

Les auteurs de la présente invention ont découvert que les catalyseurs pour la production de méthanol, comprenant des mélanges d'oxydes métalliques non réductibles ou difficilement réductibles peuvent être considérablement améliorés par l'addition d'un sel métallique haloïde. Le métal précis employé dans le sel haloïde peut être identique au métal des oxydes ou différent de ce métal.

La façon dont les sels métalliques haloïdes produisent cette amélioration n'est pas connue des auteurs de la présente invention. On peut admettre au moins trois théories pour expliquer le phénomène, savoir :

1° Le sel métallique haloïde agit comme un agent ordinaire « favorable » au catalyseur en augmentant l'activité de ce dernier.

2° Le sel métallique haloïde agit conjointement

tement avec d'autres oxydes métalliques présents dans le catalyseur pour produire des composés d'oxychlorures qui, à leur tour, servent d'agents « favorables » aux catalyseurs, ou peuvent modifier l'état purement physique de la masse de façon à produire un catalyseur 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 finement divisé résultant 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 même manière.

Toutefois, l'explication précise du résultat amélioré obtenu par l'addition de sels métalliques haloïdes à des catalyseurs pour la production 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 doive, de préférence, être inférieure à un équivalent chimique de la quantité d'oxyde métallique principal présente dans le catalyseur.

La présente invention est d'une utilité très étendue dans l'industrie de la fabrication du méthanol et pour la décrire plus en détail, mais sans la limiter pour cela par rapport à ce qui est décrit dans l'ensemble de la présente description, les exemples suivants sont donnés :

40 Les catalyseurs améliorés consistent dans les éléments suivants :

1° Un oxyde d'un métal du second groupe (Table périodique de Mendeleeff).

2° Un oxyde d'un métal du troisième ou septième groupes pour servir d'agent « favorable » au catalyseur.

3° Un sel métallique haloïde.

On a donné ci-dessous des exemples de mélanges de ce genre propres à l'obtention de catalyseurs améliorés :

oxyde de zinc, oxyde de chrome, chlorure de zinc, — oxyde de zinc, oxyde de chrome,

chlorure de vanadium — oxyde de zinc, oxyde de manganèse, chlorure de magnésium — oxyde de magnésium, oxyde de vanadium, fluorure de magnésium — oxyde de magnésium, oxyde de chrome, chlorure de chrome — oxyde de strontium, oxyde de chrome, chlorure de zinc — oxyde de zinc, oxyde de vanadium, chlorure de magnésium.

En général, des catalyseurs de ce genre sont des plus efficaces si l'oxyde du métal du second groupe est présent en quantité prédominante par rapport à l'autre oxyde agissant comme agent « favorable » au catalyseur. Toutefois, des catalyseurs contenant des oxydes dans le rapport inverse produisent du méthanol et sont compris dans la présente invention.

L'addition d'une solution de chlorure de zinc à un mélange d'oxyde de zinc et d'oxyde de chrome, suivie par un séchage et une récupération de la masse, produit un catalyseur donnant des résultats supérieurs à ceux connus dans l'industrie. Des catalyseurs améliorés analogues sont obtenus lorsqu'on procède à d'autres combinaisons d'oxydes de métaux du second groupe et de sels métalliques haloïdes, par exemple des composés de magnésium.

À titre d'exemple des présents catalyseurs améliorés, les résultats suivants sont donnés.

Exemple I. — Une matière servant de base pour l'obtention d'un catalyseur amélioré est préparée en faisant dissoudre 8 kgs de nitrate chromique ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) dans 5 litres d'eau; en ajoutant, tout en remuant 5 kgs d'oxyde de zinc; en faisant évaporer la masse jusqu'à siccité, et en chauffant jusqu'à ce que le nitrate chromique soit transformé en oxyde chromique. Le mélange est ensuite broyé et tamisé à l'aide d'un tamis à 65 mailles.

Si on mélange une certaine quantité de cette matière avec 10 % de dextrine ou d'un agent agglutinant analogue que l'on a fait dissoudre dans 10 parties d'eau et que le mélange résultant est séché et divisé en granules, on obtient un catalyseur tel que décrit antérieurement dans l'histoire de l'industrie.

Lorsqu'on fait passer un mélange d'oxydes de carbones et d'hydrogène comprenant

par exemple, 10 % d'anhydride carbonique et 90 % d'hydrogène à une pression de 154 kgs par centimètre carré à travers 1.000 centimètres cubes d'un catalyseur de ce genre à une vitesse de 75.000 litres de gaz par heure et à une température de 350-400° C, 900-1.000 centimètres cubes de produit condensé seront obtenus par heure. À l'analyse, ce produit condensé contient 40-46 % de méthanol le reste étant en grande partie de l'eau. Une analyse des gaz résiduels montre une formation considérable de méthane.

Si à la solution de dextrine employée pour granuler la matière tamisée, on ajoute un sel haloïde de zinc, de préférence du chlorure de zinc, en quantité telle qu'il représente 6-10 % du poids de l'oxyde de zinc et de l'oxyde chromique, la masse étant séchée et divisée de la même manière, on obtiendra un catalyseur amélioré. Dans les mêmes conditions de la réaction, ce catalyseur produira 1.7-2.0 litres de produit condensé par heure, ce produit condensé contenant environ 55 % de méthanol, le restant étant de l'eau en principe pure. De plus, une analyse des gaz résiduels montrera une diminution dans la formation de méthane.

Exemple II. — Si le sel haloïde de zinc mentionné dans l'exemple I est remplacé par une quantité équivalente de chlorure de magnésium, on obtiendra des résultats améliorés analogues. Le rendement en produit condensé peut tomber à environ 1.6 litre par heure, la teneur en méthanol n'étant pas modifiée.

Exemple III. — On mélange 2.200 grammes d'oxyde de zinc et 300 grammes d'oxyde chromique dans une solution d'environ 200 grammes de chlorure de zinc et de 250 grammes de dextrine dans 3 litres d'eau. La masse est séchée et divisée en granules. Lorsqu'on fait passer par heure un mélange de 75.000 à 100.000 litres de gaz comprenant 10 % d'anhydride carbonique, 2 % d'oxyde de carbone et 88 % d'hydrogène à travers 1.000 centimètres cubes du catalyseur, à une température d'environ 380-420° C, et sous une pression de 210 kgs par centimètre carré, il sera produit, par heure, environ

2 litres de produit condensé contenant environ 57 % de méthanol.

En l'absence de chlorure de zinc, le volume total de produit condensé sera réduit et le pourcentage en méthanol sera considérablement réduit.

Exemple IV. — Si dans l'exemple III l'oxyde de zinc est remplacé par de l'oxyde de magnésium, le catalyseur résultant, dans des conditions de travail analogues, produira environ 1.5 litre de produit condensé par heure, la teneur en méthanol restant environ la même.

Exemple V. — On mélange 2.600 grammes de nitrate de zinc ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) et 160 grammes d'oxyde tungstique (WO_3) et on les chauffe jusqu'à ce que le nitrate de zinc soit transformé en oxyde de zinc. La masse jaune résultante est réduite en poudre et mélangée avec 400 grammes d'une solution de bromure de zinc à 50 %. La masse résultante est séchée et divisée en granules. Lorsqu'on fait passer par un mélange de 100.000 litres de gaz comprenant 5 % d'anhydride carbonique, 5 % d'oxyde de carbone et 90 % d'hydrogène à travers 1.000 centimètres cubes de ce catalyseur sous une température d'environ 400° C, et à une pression de 191 à 210 kgs par centimètre carré, on obtiendra, par heure, environ 1.5 litre de produit condensé contenant environ 50 % de méthanol.

Exemple VI. — On fait dissoudre 3.900 grammes de nitrate de zinc ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) et 500 grammes de nitrate d'uranium ($UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) dans 5 litres d'eau tiède. À ce mélange on ajoute une quantité suffisante de carbonate de potassium pour précipiter la totalité du zinc et de l'uranium sous la forme de carbonate et de carbonate basique. Le précipité obtenu est récupéré, lavé, séché et humecté avec une solution contenant 200 grammes de chlorure de zinc. La masse est à nouveau séchée et est divisée en granules, elle est alors prête à être utilisée.

Lorsqu'on fait passer par heure un mélange de 75.000 litres de gaz comprenant 10 % d'anhydride carbonique et 90 % d'hydrogène sur un litre du catalyseur en granules, sous une pression de 191 kgs par centimètre carré, et à une température

de 380-440° C., on obtient, par heure, environ 3 litres de produit condensé contenant environ 48 % de méthanol. Un catalyseur analogue auquel un sel métallique haloïde n'est pas ajouté donne un rendement beaucoup plus faible en méthanol.

- Les exemples spécifiques qui ont été donnés sont destinés à indiquer diverses phases de l'invention et non pas à la limiter.
- 10 Bien que dans les exemples spécifiques ci-dessus on ait l'emploi de chlorures métalliques et de bromures métalliques, il est entendu que des résultats analogues sont obtenus avec d'autres sels haloïdes,
- 15 bien que, en général, on préfère utiliser des chlorures en raison de leur non volatilité relative et de la facilité que l'on a de se les procurer. Il est naturellement possible d'effectuer un très grand nombre de changements dans le pourcentage de la composition des présents catalyseurs améliorés. Toutefois, il a été constaté que des changements dans la quantité du métal du second groupe par rapport à celle de l'agent
- 20 «favorable» au catalyseur produisent des changements dans l'efficacité de ce catalyseur, en même temps la présence d'un sel haloïde dans le catalyseur produit invariablement des résultats très améliorés.
- 30 Il est naturellement évident qu'un seul oxyde du second groupe peut être remplacé par un mélange de deux de ces oxydes. Par exemple, l'oxyde de zinc peut être remplacé par un mélange d'oxyde de zinc et
- 35 d'oxyde de magnésium. De même, au lieu d'un oxyde «favorable» au catalyseur, tel que l'oxyde de chrome, on peut employer un mélange. Ces changements rentrent dans le cadre de la présente invention.
- 40 Une augmentation de la vitesse dans l'espace produit une augmentation du rendement par heure et une augmentation de la pression de travail a le même effet. De même, l'emploi d'oxyde de carbone pur au lieu
- 45 d'anhydride carbonique ou d'un mélange de

ces deux gaz donne lieu à une augmentation du pourcentage en méthanol dans le produit condensé et, étant donné que l'oxyde de carbone semble réagir plus facilement, à une augmentation du volume en produit 50 condensé.

RÉSUMÉ :

L'invention est relative à un catalyseur pour la production de méthanol, comprenant initialement un ou plusieurs oxydes métal- 55 liques difficilement réductibles et un sel métallique haloïde.

L'invention est également caractérisée en ce que :

1° Le ou les oxydes métalliques comprennent un métal du second au septième groupes;

2° Un oxyde métallique du second groupe prédomine;

3° Le sel métallique haloïde est présent 65 en quantités ne dépassant pas un équivalent chimique de l'oxyde du second groupe;

4° Un ou plusieurs des métaux suivants sont présents soit comme oxyde, soit comme sel haloïde, zinc, magnésium et strontium;

5° Le sel haloïde employé est un chlorure.

L'invention a également trait à un procédé pour la production de méthanol synthétique, consistant à faire passer un mélange d'hydrogène et d'oxydes de carbone à une 75 pression supérieure à 50 atmosphères, et à une température élevée, sur un catalyseur comprenant initialement un ou plusieurs oxydes difficilement réductibles et un chlorure métallique, ce catalyseur pouvant 80 comprendre initialement un mélange d'oxyde de zinc, d'oxyde de chrome et de chlorure de zinc.

Société dite :

COMMERCIAL SOLVENTS CORPORATION.

Par procuration :

L. CHASSEVENT.