

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

1338

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 652.898

Procédé pour la production d'alcool méthylique.

Société : I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 16 avril 1928, à 14^h 23^m, à Paris.

Délivré le 29 octobre 1928. — Publié le 14 mars 1929.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 22 avril 1927. — Déclaration du déposant.)

On sait qu'on peut préparer l'alcool méthylique aux dépens de mélanges d'oxydes du carbone et d'hydrogène sous forte pression et à des températures de 250 à 450° à l'aide de catalyseurs oxydiques ou métalliques. Le traitement catalytique d'oxydes du carbone par l'hydrogène sous la pression ordinaire et à des températures de 200-300° n'a fourni jusqu'à présent avec le concours de métaux du 8° groupe du système périodique que des hydrocarbures ou selon le procédé du brevet français numéro provisoire 245.915 du 12 novembre 1927 que des mélanges d'hydrocarbures avec des composés organiques oxygénés de diverses classes, dans lesquels les premiers sont prépondérants.

Or, on a fait, d'après la présente invention, la découverte surprenante qu'on peut obtenir déjà sous la pression ordinaire ou sous une pression un peu supérieure et de préférence à des températures de 100 à 250° aux dépens de mélanges d'oxydes du carbone et d'hydrogène, de l'alcool méthylique pratiquement pur, si l'on se sert de catalyseurs à base de cuivre particulièrement actifs. Ces conditions opératoires ménagées réduisent considérablement la formation de produits accessoires indésirables et fournissent par consé-

quent un alcool méthylique d'une pureté 30 telle qu'il peut servir à de nombreux emplois sans autre épuration par traitement chimique ou par distillation, à la différence de l'alcool méthylique généralement obtenu sous des pressions plus fortes et à des températures plus élevées. 35

On peut obtenir les catalyseurs très actifs nécessaires à l'exécution du présent procédé en précipitant des mélanges de sels de cuivre avec un ou plusieurs sels de métaux du 40 2° au 7° groupe du système périodique au moyen de solutions aqueuses d'alcalis à des températures inférieures à 30°. Les précipités sont lavés avec soin, jusqu'à ce qu'ils soient exempts de sels et d'alcali, puis ils sont séchés à des températures allant jusqu'à 250-350°. Il faut éviter la présence dans les catalyseurs de métaux du 8° groupe, parce qu'en leur présence la réduction irait au delà de la formation d'alcool méthylique 50 jusqu'à la production d'hydrocarbures purs. Il se forme des catalyseurs particulièrement efficaces, si l'on précipite avec l'oxyde hydraté de cuivre des oxydes hydratés de métaux qui exercent une action stabilisatrice sur 55 l'oxyde hydraté de cuivre et qui empêchent ou retardent sa déshydratation spontanée en oxyde de cuivre brun, tant que le précipité

est encore humide. On a trouvé particulièrement propres à ce but les oxydes hydratés de magnésium, d'uranyle, de cérium, de thorium et autres analogues. Quoique l'oxyde hydraté de cuivre se transforme à la dessiccation en oxyde, les catalyseurs qui renferment le cuivre, tant que le précipité est encore humide, exclusivement ou en partie importante sous forme d'oxyde hydraté bleu sont néanmoins par la suite considérablement plus actifs que ceux dans lesquels le cuivre existe déjà pendant la précipitation ou pendant le lavage subséquent du précipité en totalité ou en majeure partie à l'état d'oxyde. C'est pourquoi il faut éviter pendant la précipitation et le lavage des précipités toute élévation de température, qui favoriserait la déshydratation de l'oxyde de cuivre hydraté.

Les masses de contact sont avantageusement réduites avant leur emploi. La chaleur dégagée par la réduction doit être évacuée avec soin pour exclure tout échauffement spontané des catalyseurs, qui donnerait lieu à un frittage et nuirait à leur activité. On a trouvé avantageux de diluer l'agent réducteur, qui peut être l'hydrogène ou l'oxyde de carbone ou des mélanges des deux, par de très fortes proportions, par exemple de 90-98 % de gaz ou de vapeurs inertes, tels que l'azote, le méthane, la vapeur d'eau, etc., et de commencer en outre la réduction à la température la plus basse qui soit encore applicable. La réaction débute entre 50 et 100° avec une vitesse utile. Pour réaliser le maximum d'activité du catalyseur, il est toutefois nécessaire d'élever la température, une fois que la majeure partie de l'oxyde de cuivre est réduite, lentement jusqu'à 250° et de l'y maintenir pendant plusieurs heures.

La catalyse peut s'effectuer aux températures comprises entre 100 et 250°; il est cependant recommandable de rester au-dessous de 200°, parce que la réaction est en général moins complète aux températures plus élevées.

Le rapport de l'oxyde de carbone à l'hydrogène dans le gaz peut varier dans de vastes limites. L'hydrogène peut s'y trouver en proportion théorique ou en quantité supérieure ou inférieure des gaz inertes, tels que de l'azote, de méthane ou autres gaz

similaires, peuvent également être présents. On débarrassera en général soigneusement le gaz de composés supérieurs, ayant une tendance particulière à la polymérisation et à la condensation, ainsi que de poisons catalytiques, par exemple de composés carbonyliques de métaux.

Exemple. — Un mélange d'oxyde de cuivre et de magnésie, obtenu par précipitation vers 20° de 2 molécules de nitrate de cuivre et de 1 molécule de soude aqueuse étendue, par un lavage et par dessiccation vers 250°, est réduit pendant 30 heures par un mélange d'azote et d'hydrogène qui renferme 5 % de ce dernier gaz à des températures allant en montant de 100 jusqu'à 250°. En dirigeant vers 150° sur la masse de contact ainsi préparée un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène renfermant 33 % d'oxyde de carbone, on obtient de l'alcool méthylique, qu'on sépare par réfrigération intense. Il est limpide et incolore, possède une densité de 0,792 à 25° et un indice de réfraction de 1,3508 à 17,5° et ne renferme que des traces minimes de composés réagissant avec le brome.

méthyle.

80

L'invention a pour objet :

1° Un procédé pour la production d'alcool méthylique par hydrogénation catalytique des oxydes de carbone par l'hydrogène, procédé consistant à opérer sous pression ordinaire ou un peu supérieure, de préférence à des températures comprises entre 100 et 250°, en se servant de catalyseurs à base de cuivre particulièrement actifs.

2° Un mode d'exécution du procédé défini sous 1°, consistant à se servir de catalyseurs à base de cuivre qui renferment un ou plusieurs composés oxygénés, notamment les oxydes, des métaux du 2° au 7° groupe du système périodique, et qui sont préparés par précipitation de solutions aqueuses des sels métalliques correspondants et par lavage des précipités obtenus à des températures inférieures à 30°, ces catalyseurs pouvant s'employer seuls ou répartis sur des supports.

3° On se sert de masses de contact préparées par réduction au moyen de gaz ou de mélanges gazeux appropriés, dilués par des gaz inertes.

3° On se sert de masses de contact qui ont été réduites à des températures allant en montant de 50 jusqu'à 250°.

5° On maintient les masses de contact et les gaz exempts de fer et de métaux similaires, ainsi que de leurs composés. 5

Société : I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

BLEZAR.