

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 653.554

545

Perfectionnements à la fabrication de composés organiques et aux agents destinés à être employés dans cette fabrication.

M. HENRY DREYFUS résidant en Angleterre.

Demandé le 28 avril 1928, à 11^h 35^m, à Paris.

Délivré le 9 novembre 1928. — Publié le 22 mars 1929.

(Demande de brevet déposée en Angleterre le 3 mai 1927. — Déclaration du déposant.)

Cette invention a trait à la fabrication de l'alcool méthylique et aux catalyseurs destinés à être employés dans cette fabrication.

On sait qu'on peut préparer l'alcool méthylique en partant de mélanges gazeux contenant de l'hydrogène et un ou plusieurs oxydes de carbone en faisant passer ces mélanges sur des catalyseurs, sous pression et à une température comprise entre 250° C. et 450° C. On avait déjà proposé comme catalyseurs pour cette réaction un très grand nombre de substances, mais on sait généralement que l'oxyde de zinc ou des mélanges qui en contiennent sont les seuls corps qui donnent des résultats satisfaisants d'un point de vue économique. En général, l'oxyde de zinc constitue la majeure partie du mélange catalyseur, son action étant augmentée par des quantités relativement faibles d'agents favorisant la catalyse. Comme agents propres à favoriser l'action des catalyseurs, on utilise généralement les oxydes de chrome ainsi que de faibles quantités de cuivre.

On a trouvé que l'état physique de l'oxyde de zinc, lequel état dépend de son mode de préparation, est beaucoup plus important, pour son activité, que la présence d'agents favorisant la catalyse. Un oxyde de zinc qui, en soi, n'est que modérément actif, est certainement activé par l'addition 5 à 10 %

d'acide chromique, mais l'effet du même agent sur un oxyde de zinc déjà très actif est très faible.

L'oxyde de zinc pur peut être relativement inactif comme catalyseur en ce qui concerne la formation de l'alcool méthylique et il peut aussi posséder tous les degrés possibles d'activité, et ce sans aucune raison chimique apparente.

La présente invention rend possible de préparer un oxyde de zinc pur qui est extrêmement actif comme catalyseur sans exiger la présence d'un quelconque des agents favorisant la catalyse, son activité étant, en fait, à peu près ininfluencée par un tel agent. L'emploi d'une substance chimiquement pure comme catalyseur a l'avantage de réduire au minimum les réactions secondaires indésirables.

Suivant l'invention, on prépare un oxyde de zinc sous une forme très active en chauffant un gel de carbonate de zinc à une température ne dépassant pas celle appliquée dans la préparation catalytique de l'alcool méthylique, et l'oxyde de zinc ainsi préparé est appliqué comme catalyseur dans la production synthétique de l'alcool méthylique en partant de mélanges contenant de l'hydrogène et des oxydes de carbone.

Les températures appliquées pour con-

vertir le gel de carbonate de zinc en oxyde de zinc sont comprises entre 250° C. et 450° C., et de préférence entre 250° et 350° ou 400° C. environ.

5 Le type de gel de carbonate de zinc appliqué présente une importance considérable. L'activité catalytique de l'oxyde de zinc finalement obtenu est d'autant plus grande que ce gel est plus colloïdal et plus gélati-
10 neux. Les gels de carbonate de zinc de ce genre peuvent être obtenus par précipitation dans des solutions très diluées à la température ordinaire ou à basse température. Il est préférable que ces gels ne soient pas
15 rendus plus denses par filtration ou pressage, mais il convient d'en enlever l'eau par séchage après qu'ils ont été lavés par décantation. L'élimination complète des électrolytes du précipité est importante pour la production
20 d'un catalyseur à oxyde de zinc de grande activité. Pour augmenter le caractère volumineux du produit, on peut sécher le gel de carbonate de zinc en le chauffant sous un vide ou une pression réduite.

25 Il est préférable de précipiter le carbonate de zinc en présence de solutions ou gelées contenant des colloïdes protecteurs convenablement inertes, tels que, par exemple, l'amidon, la pectine, la saponine, la si-
30 lice, etc., ou de mélanger le précipité, après lavage, avec des solutions ou gelées de corps de ce genre. Ceci non seulement augmente l'activité de l'oxyde de zinc finalement obtenu, mais facilite aussi la transformation de la
35 masse séchée en granules commodes. Dans ce cas aussi, on peut sécher le produit en le chauffant dans le vide.

L'exemple suivant montre une des nombreuses façons dont l'invention peut être
40 réalisée.

Exempl. — On verse, à la température ambiante, une solution de 1 % de nitrate de zinc dans une solution équivalente de carbonate de sodium, également concentrée
45 à 1 %, en agitant convenablement. On lave parfaitement le précipité gélatineux à l'aide d'eau par décantation, on le mélange alors avec une gelée d'amidon et on le sèche à 60° C. environ. On brise la masse sèche en morceaux
50 d'environ 6 millimètres et on l'introduit dans la chambre de réaction employée pour la synthèse de l'alcool méthylique. A la tem-

pérature qui règne, par exemple 250-300° C., le gel de carbonate de zinc se transforme en un oxyde de zinc léger et floconneux, et l'on
55 constate que cet oxyde possède une grande activité lorsqu'il est employé comme catalyseur pour produire de l'alcool méthylique par l'hydrogénation des oxydes de carbone.

On peut substituer au nitrate de zinc 60 et au carbonate de sodium, dans la production du gel de carbonate de zinc, des solutions diluées de tout autre sel de zinc soluble (par exemple du sulfate ou du chlorure de zinc) ou de bicarbonate de sodium ou tout
65 autre carbonate ou bicarbonate soluble (par exemple le carbonate ou le bicarbonate de potassium ou d'ammonium.)

Les proportions et concentrations des réactifs peuvent être modifiées suivant qu'on
70 le désire, pourvu qu'on obtienne toujours, comme résultat de la réaction, un gel de carbonate de zinc suffisamment volumineux.

75 Ce gel peut être mélangé avec des solutions ou gelées composées de colloïdes protecteurs convenablement inertes tels que l'amidon, la pectine, la saponine ou la silice, ou bien ce gel peut être formé en présence de solutions ou gelées de ce genre ou être pré-
80 paré et converti en oxyde de zinc catalyseur en l'absence entière de colloïdes de ce genre.

Ainsi qu'il a été expliqué précédemment, il est avantageux d'effectuer la conversion
85 du gel de carbonate de zinc en oxyde de zinc pendant la synthèse de l'alcool méthylique. Par exemple, on peut placer le gel de carbonate de zinc dans une chambre de réaction convenable maintenue à une tem-
90 pérature de 250° à 340° C., par exemple 300° C., à travers laquelle on fait passer un mélange contenant approximativement deux parties en volume d'hydrogène et une partie en volume d'oxyde de carbone
95 sous une pression de 80 à 120 atmosphères environ. A mesure que la conversion du gel de carbonate de zinc en oxyde de zinc se poursuit, on obtient des quantités d'alcool méthylique qui augmentent rapidement jus-
100 qu'à un maximum.

La conversion du gel de carbonate de zinc en oxyde de zinc peut toutefois être collectée, à titre d'opération entièrement

distincte, dans des conditions qui sont analogues à celles intervenant dans la synthèse de l'alcool méthylique ou différentes de ces dernières. Ainsi, par exemple, on peut produire un oxyde de zinc en partant d'un gel de carbonate de zinc à basse température sous la pression atmosphérique et appliquer ensuite ce gel pour produire de l'alcool méthylique à une température plus élevée.

10 . L'oxyde de zinc préparé par le procédé suivant l'invention peut aussi être employé à l'état de mélange avec un agent favorisant la catalyse ou avec d'autres catalyseurs propres à combiner l'hydrogène avec les oxydes de carbone, ou être mélangé avec un support solide inerte tel que la pierre ponce ou le charbon ou distribué sur ce support. Des mélanges ou préparations de ce genre peuvent être formés après que le gel de carbonate de zinc a été converti en oxyde de zinc ou, dans des cas convenables, en mélangeant la substance ajoutée avec ce gel avant ou après le séchage, ou encore en incorporant le corps ajouté au gel pendant sa formation. Dans certains cas, il est possible de constituer un mélange convenable par une précipitation collective effectuée dans une solution contenant un mélange de sels ou de composés. Par exemple, on peut obtenir un oxyde de zinc contenant de l'oxyde de chrome à titre d'agent favorisant la catalyse en précipitant le gel de carbonate de zinc d'une solution contenant un sel de zinc et un sel de chrome et en séchant et chauffant le précipité gélatineux résultant de la manière précédemment décrite.

RÉSUMÉ :

1° Procédé pour la fabrication d'un catalyseur à base d'oxyde de zinc destiné à être appliqué dans la synthèse de l'alcool mé-

thylique en partant de mélanges d'hydrogène et d'oxydes de carbone, ce procédé consistant à chauffer un gel de carbonate de zinc à une température ne dépassant pas celle à laquelle le catalyseur est destiné à être appliqué dans la synthèse de l'alcool méthylique. Ce procédé peut, en outre, être caractérisé par les points suivants, ensemble ou séparément :

a. La précipitation du gel de carbonate de zinc est effectuée dans une solution très diluée;

b. On incorpore au gel de carbonate de zinc une solution ou gelée d'un colloïde protecteur;

c. On précipite le gel de carbonate de zinc en présence d'une solution ou gelée d'un colloïde protecteur;

d. La transformation du gel en oxyde de zinc catalyseur est effectuée à une température ne dépassant pas 450° C. et préférablement comprise entre 250 et 350 ou 400° C.

2° Procédé pour la production synthétique de l'alcool méthylique, ce procédé consistant à chauffer un mélange contenant de l'hydrogène et un oxyde de carbone sous pression et en présence d'un catalyseur à base d'oxyde de zinc préparé en chauffant, à une température comprise entre 250 et 450° C., un gel de carbonate de zinc ou une composition contenant un gel de carbonate de zinc et un colloïde protecteur.

3° A titre de produit industriel nouveau, un catalyseur à base d'oxyde de zinc obtenu par la mise en pratique du procédé suivant 1°.

HENRY DREYFUS.

Par procuration :

Société BRANDON, SIMONOT et RINDY.