

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 689.342

546

Perfectionnements à la fabrication de composés organiques oxygénés.

M. HENRY DREYFUS résidant en Angleterre.

Demandé le 3 février 1930, à 15^h 21^m, à Paris.

Délivré le 26 mai 1930. — Publié le 4 septembre 1930.

(Demande de brevet déposée en Angleterre le 12 avril 1929. — Déclaration du déposant.)

5 Cette invention a trait à la fabrication de composés organiques oxygénés par la réduction catalytique de l'oxyde de carbone ou de l'anhydride carbonique et est spécialement applicable à la fabrication de l'alcool méthylique en partant de mélanges gazeux contenant de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone sous une pression et une température élevées.

10 Les corps catalytiques appliqués jusqu'à ce jour dans les procédés du genre susindiqué comprenaient des métaux ou oxydes métalliques ou des composés métalliques qui étaient convertis en métaux ou oxydes métalliques dans les conditions de la réaction.

15 Dans la pratique, on a constaté qu'il peut être avantageux de faire usage de mélanges à titre de masses catalytiques. Ainsi, on a recommandé des mélanges d'oxydes métalliques avec des métaux ou des mélanges d'oxydes basiques avec des oxydes acides; on a aussi proposé des masses catalytiques contenant un mélange de chlorures métalliques. La masse catalytique usuellement appliquée dans la fabrication industrielle de l'alcool méthylique consiste essentiellement en un mélange d'oxyde de zinc et d'oxyde de chrome.

20 Dans la plupart des ouvrages publiés sur la question de la fabrication synthétique des composés organiques oxygénés, on

considère comme important que le mélange gazeux à appliquer soit exempt d'impuretés ayant une action toxique sur la masse catalytique. La présence de composés sulfurés dans le mélange gazeux est considérée comme étant particulièrement préjudiciable à l'efficacité de la réaction. On a bien revendiqué pour certains catalyseurs l'avantage qu'ils ne sont que faiblement influencés par la présence du soufre dans le mélange gazeux, mais même lorsque ces catalyseurs sont appliqués, le soufre est considéré comme ayant un effet nettement toxique.

25 Contrairement à l'opinion générale que le soufre constitue un poison des catalyseurs dans toutes les circonstances, l'inventeur a découvert qu'on peut obtenir un catalyseur très satisfaisant pour la fabrication synthétique de l'alcool méthylique à l'aide de mélanges gazeux contenant de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone si l'on substitue à l'oxyde de zinc qui avait habituellement été appliqué jusqu'à ce jour du sulfure de zinc.

30 Suivant la présente invention, on prépare synthétiquement des composés organiques oxygénés en soumettant des mélanges gazeux contenant de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone ou de l'anhydride carbonique à l'action de la chaleur et d'une pression en présence d'une masse catalytique dans laquelle le métal catalytique existe sous forme

de son sulfure.

Appliquée à la fabrication de l'alcool méthylique, cette invention envisage le traitement d'un mélange gazeux contenant de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone par la chaleur et sous pression en présence d'une masse catalytique comprenant du sulfure de zinc. Le sulfure de zinc peut être appliqué seul ou à l'état de mélange, de préférence avec l'une quelconque des additions usuelles effectuées dans la préparation de mélanges catalytiques à base d'oxyde de zinc. On a trouvé avantageux de mélanger au sulfure de zinc de l'oxyde de chrome appliqué à titre d'accélérateur.

Le catalyseur appliqué suivant l'invention ne semble pas être empoisonné ni influencé d'une façon préjudiciable par la présence de soufre dans les mélanges gazeux appliqués. Au cours de la réaction, le catalyseur au sulfure de zinc semble subir une faible diminution de sa teneur en soufre, mais pas au point de modifier notablement le caractère de sulfure de ce catalyseur.

L'exemple suivant fera comprendre l'invention mais ne doit pas être considéré comme limitant celle-ci en aucune façon.

On traite une solution aqueuse contenant du nitrate de zinc et du nitrate de chrome approximativement dans les proportions de 4 atomes de zinc pour 1 atome de chrome par un excès de sulfure de sodium en solution aqueuse. On lave, filtre, presse et sèche le précipité obtenu, le séchage étant terminé avec l'aide de la chaleur. Le produit obtenu est appliqué comme catalyseur pour la fabrication du méthanol dans les conditions qui interviennent normalement dans la fabrication synthétique du méthanol à l'aide de mélanges gazeux contenant de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone. L'activité du catalyseur augmente considérablement au cours des premières phases de son utilisation. On obtient de bons résultats en conduisant la réaction sous pression au voisinage de 100 atmosphères et à des températures de 360-400° C. On peut purifier le produit ou le rendre inodore par des procédés connus si l'on désire un produit de grande pureté.

On a décrit l'invention en se référant particulièrement à la fabrication synthétique de l'alcool méthylique en partant de mélanges

gazeux contenant de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone avec l'aide de sulfure de zinc ou de mélanges qui contiennent du sulfure de zinc à titre d'élément prédominant, mais l'invention est aussi généralement applicable à la fabrication d'autres composés organiques oxygénés en partant de mélanges contenant de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone ou de l'anhydride carbonique. Le sulfure de zinc peut être appliqué comme catalyseur soit seul, soit à l'état de mélange avec d'autres agents (catalyseurs, accélérateurs, véhicules, etc.) susceptibles d'être appliqués à la préparation de masses catalytiques destinées à la fabrication synthétique de composés organiques oxygénés, et ce corps peut être remplacé, à titre de catalyseur unique ou d'élément des masses catalytiques suivant l'invention, par les sulfures d'autres métaux qui sont applicables comme métaux catalytiques dans la synthèse de composés organiques oxygénés, par exemple le cuivre, le plomb, le cadmium, etc.

RÉSUMÉ :

1° Procédé de fabrication de composés organiques oxygénés, et spécialement du méthanol, en partant de mélanges gazeux contenant de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone, ou de l'anhydride carbonique, ce procédé consistant à soumettre ces mélanges gazeux à l'action de la chaleur et d'une pression en présence d'une masse catalytique dans laquelle le métal catalytique est à l'état de sulfure. Ce procédé peut, en outre, être caractérisé par les points suivants, ensemble ou séparément :

a. La réaction est réalisée en présence d'une masse catalytique constituée par ou contenant du sulfure de zinc.

b. La masse catalytique est ou comprend un mélange de sulfure de zinc et d'oxyde de chrome.

c. On réalise le traitement à des températures comprises entre 360 et 400° C et sous des pressions de 100 atmosphères environ.

2° A titre de produits industriels nouveaux, des masses catalytiques applicables à la fabrication du méthanol ou d'autres composés organiques oxygénés en partant de mélanges gazeux contenant de l'hydro-

gène et de l'oxyde de carbone ou de l'anhydride carbonique, ces masses catalytiques contenant le métal catalytique sous forme du sulfure. Ces masses catalytiques peuvent, 5 en outre, être caractérisées par les points suivants, ensemble ou séparément :

a. Elles comprennent un ou plusieurs des sulfures suivants : sulfure de zinc, sulfure

de cuivre, sulfure de plomb, sulfure de cadmium.

b. Elles sont constituées par ou comprennent un mélange de sulfure de zinc et d'oxyde de chrome.

H. DREYFUS.

Par prescription :

Société BRANDON, SIMONNOT et RINUX.