

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

2505

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 822.818

Catalyseurs pour réactions chimiques auxquelles participent des oxydes de carbone.

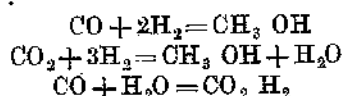
M. Giulio NATTA résidant en Italie.

Demandé le 9 juin 1937, à 14^h 30^m, à Paris.

Délivré le 27 septembre 1937. — Publié le 8 janvier 1938.

(Demande de brevet déposée en Italie le 10 juin 1936. — Déclaration du déposant.)

Il est connu que l'oxyde de zinc est un catalyseur susceptible d'être utilisé pour favoriser certaines réactions dans lesquelles interviennent l'oxyde de carbone et le bioxyde de carbone et dans lesquelles on désire éviter des réactions de réduction trop poussée causant la formation de carbone élémentaire ou de méthane. En effet, l'oxyde de zinc est un des principaux composants de beaucoup de catalyseurs connus pour favoriser les réactions suivantes :



Il est aussi connu, pourtant, que l'oxyde de zinc préparé suivant les méthodes ordinaires, ainsi que l'oxyde de zinc commercial, est peu convenable pour être utilisé pour la réalisation pratique des dites réactions dans la production industrielle de l'hydrogène et du méthanol, car son activité catalytique diminue rapidement au cours du fonctionnement. La diminution de l'activité catalytique vis-à-vis des réactions utiles entraîne presque toujours une augmentation proportionnelle de la tendance à favoriser des réactions secondaires et nuisibles.

On obtient parfois une activité plus

élevée et durable, en ajoutant des promoteurs (le plus souvent d'autres oxydes métalliques), mais comme il s'agit de substances inertes ou nuisibles, du point de vue catalytique, vis-à-vis des réactions désirées, elles n'ont souvent qu'une fonction simplement protectrice sur l'oxyde de zinc et favorisent souvent des réactions secondaires (formation de produits organiques ayant un poids moléculaire supérieur dans la synthèse du méthanol, ou formation de méthane dans cette synthèse ou dans la conversion sous pression de l'oxyde de carbone en hydrogène).

Jusqu'à présent, on ne connaissait point de catalyseurs composés exclusivement d'oxyde de zinc, présentant une activité durable, à l'exception de l'oxyde de zinc obtenu de la smithsonite; mais il s'agit là d'un produit naturel dont l'approvisionnement à l'état pur n'est pas facile et la fabrication artificielle impossible à l'état de carbonate neutre, compact et cristallin. Tous les types d'oxyde de zinc artificiels présentent une activité catalytique qui diminue rapidement avec le temps et ne présentent pas non plus les propriétés de résistance mécanique, qui sont désirées dans des catalyseurs qui doivent être utilisés industriellement.

Il a été trouvé à présent que moyennant la calcination à basse température (200-350° C.) de sels organiques de zinc, dont la température de décomposition est supérieure à celle de fusion, on obtient des produits possédant une activité catalytique non seulement très élevée, mais aussi très durable. L'acétate de zinc, par exemple, (température de fusion 240° C.) se décompose à environ 280-300° C. et fournit un excellent catalyseur. Ce catalyseur, composé après la calcination essentiellement d'oxyde de zinc, est aggloméré et présente après broyage une structure granulaire poreuse et des propriétés mécaniques favorables. Cette structure particulière est due au fait que l'oxyde de zinc se sépare d'une masse fondue, la température de fusion de l'acétate étant inférieure à 240°, et il est donc poreux et aggloméré (pas en poudre comme les produits précipités et calcinés).

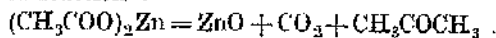
Grâce à cette structure physique, aucun traitement ultérieur physique ou mécanique ne sera nécessaire à la préparation du catalyseur, ni on n'aura besoin de recourir à des agglomérants ou au pressage en pastilles, etc. Par contre, les produits obtenus par la calcination de sels organiques de zinc se décomposant avant de fondre (par exemple le formiate ou l'oxalate de zinc), sont en poudre et ne présentent pas, au point de vue catalytique, les mêmes avantages que les produits obtenus par la calcination des sels organiques fusibles de zinc (par exemple l'acétate de zinc).

Les catalyseurs proposés à présent sont très actifs pour la synthèse du méthanol par réaction de l'oxyde de carbone avec l'hydrogène sous pression, et peuvent aussi être utilisés pour la conversion de l'oxyde de carbone en hydrogène, par réaction de l'oxyde de carbone avec de la vapeur d'eau, éventuellement sous pression. Ils présentent le grand avantage vis-à-vis de la plupart des catalyseurs proposés jusqu'ici dans ce but, de ne pas causer des réactions secondaires donnant lieu à la formation d'autres produits que le méthanol.

Pour cette raison, ils sont à préférer à tous les catalyseurs obtenus par précipitation de sels de zinc au moyen d'alcalis

qui possèdent non seulement une activité spécifique inférieure pour la synthèse du méthanol, mais favorisent aussi les réactions secondaires, dues à la présence de traces tenacement retenues dans les précipités, d'où elles ne sont pas éliminables par de simples lavages.

Il est connu que la présence d'alcalis ou aussi de traces d'alcalis favorise la formation d'alcools supérieurs, d'aldéhydes, d'acides, d'éthers, etc., moyennant la synthèse d'oxyde de carbone et d'hydrogène. Par contre, il est très facile d'obtenir de l'acétate de zinc exempt d'alcools, par dissolution du métal en acide acétique ou, plus économiquement, par dissolution des calamines carbonates minérales (smithsonite) légèrement calcinées. Par évaporation des solutions d'acétate de zinc ainsi obtenues et après dessèchement pour éliminer l'eau de cristallisation, un réchauffement à des températures relativement basses (env. 300° C.) est suffisant à la préparation du catalyseur. L'acétate de zinc fond d'abord et se décompose ensuite suivant la réaction :



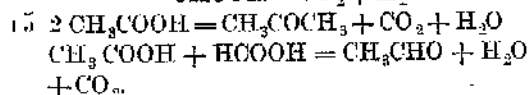
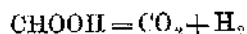
L'acétone se formant suivant cette réaction peut être récupéré, ce qui réduit encore le coût, déjà bas en lui-même, de la production du catalyseur.

Il convient d'effectuer la réaction à une température aussi basse que possible dans une atmosphère de gaz inerte ou réducteur, à pression normale, ou mieux encore à une pression supérieure à la normale.

Si, à la préparation du catalyseur on n'emploie pas de l'acétate de zinc pur, et que des substances qui ne se combinent pas avec l'oxyde de zinc à basse température sont présentes, celles-ci peuvent être nuisibles à l'emploi du catalyseur, si elles ont elles-mêmes une action spécifique défavorable, en favorisant spécialement des réactions secondaires non désirées. C'est ainsi que la présence de métaux du groupe du fer, qui existent souvent dans les minerais de zinc, est nuisible. Ces métaux sont pourtant facilement éliminables des solutions neutres des sels de zinc, à l'aide d'un traitement par un excès d'oxyde de zinc ou de zinc métallique en poudre.

Au contraire, la présence d'oxydes ne se réduisant pas dans les conditions où le catalyseur est employé, tels que les oxydes d'aluminium, chrome, magnésium, calcium, cadmium et silicium, n'est pas nuisible.

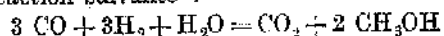
Abstraction faite des réactions indiquées précédemment de la synthèse du méthanol et de la production d'hydrogène, ledit type de catalyseur est actif aussi pour d'autres réactions auxquelles participent, comme produits de la réaction, l'oxyde de carbone ou le bioxyde de carbone, par exemple :



et d'autres nombreuses réactions, au cours desquelles il se forme des cétones et des aldéhydes et en même temps il se développe du bioxyde de carbone.

Les catalyseurs proposés à présent peuvent être aussi appliqués avantageusement à la réalisation de réactions sous pression, parce qu'ils ne favorisent pas ces réactions nuisibles de réduction trop poussée, qui sont énormément favorisées par la pression, telles que la formation de méthane par réduction de l'oxyde de carbone au moyen d'hydrogène et la formation de carbone élémentaire par oxydation et réduction simultanées du seul oxyde de carbone ($2 \text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$).

Étant donné leurs propriétés favorisant soit la réaction de conversion du gaz d'eau, soit celle de la synthèse du méthanol à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, les catalyseurs proposés à présent permettent, dans les mêmes conditions de température et de pression l'utilisation dans la synthèse du méthanol, de gaz d'eau, contenant moins d'hydrogène que ce qui serait théoriquement nécessaire. On peut corriger ce manque d'hydrogène en ajoutant au gaz d'eau une petite quantité de vapeur d'eau, de manière que les deux équilibres conjoints, celui de la conversion et celui de la synthèse du méthanol, permettent de réaliser pratiquement la réaction suivante :



Le bioxyde de carbone qui se forme peut

être facilement éliminé, vu sa solubilité très élevée dans l'alcool méthylique sous pression.

RÉSUMÉ :

1. L'invention concerne un catalyseur pour réactions chimiques auxquelles participent les oxydes de carbone, caractérisé en ce qu'il contient de l'oxyde de zinc, préparé par réchauffement jusqu'à décomposition de sels organiques de zinc, dont le point de fusion est inférieur au point de décomposition.

2. Ce catalyseur est, en outre, caractérisé par les points suivants, pouvant être pris ensemble ou séparément :

a. L'oxyde de zinc est obtenu par réchauffement de l'acétate de zinc ;

b. Le catalyseur contient, outre l'oxyde de zinc préparé suivant les points précédents, aussi d'autres oxydes non réductible dans les conditions où le catalyseur est utilisé, préparés par réchauffement jusqu'à décomposition de sels organiques respectifs.

3. Le procédé de préparation des susdits catalyseurs pour réactions chimiques auxquelles participent des oxydes de carbone, caractérisé par les points suivants, pouvant être pris séparément ou en combinaison :

a. On réchauffe jusqu'à décomposition des sels organiques de zinc, dont le point de fusion est inférieur au point de décomposition ;

b. On part de l'acétate de zinc ;

c. On décompose un mélange de sels organiques de zinc, dont le point de fusion est inférieur au point de décomposition, et de sels organiques de métaux, dont les oxydes ne sont pas réductibles dans les conditions où le catalyseur est utilisé ;

d. La décomposition est effectuée à une température aussi basse que possible ;

e. La décomposition est effectuée sous pression.

4. Le catalyseur suivant 1 et 2 est applicable, entre autres :

a. À la synthèse de l'alcool méthylique à partir de l'oxyde de zinc et de l'hydrogène ;

- b. A la synthèse de l'alcool méthylique à partir d'oxyde de carbone, hydrogène et vapeur d'eau;
- c. A la production de l'hydrogène par 5 réaction entre l'oxyde de carbone et la vapeur d'eau;
- d. A la préparation de cétones par décomposition pyrogénique des acides organiques, contenant au moins deux atomes de carbone dans la molécule; 10
- e. A la production des aldéhydes par décomposition catalytique d'un mélange d'acide formique et d'autres acides organiques volatils.

Giulio NATTA.

Par procuration :
H. BOETTCHER fils.