

MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 924.109

Perfectionnements aux catalyseurs pour la synthèse du méthanol ou des alcools supérieurs. (Invention : A. GOSSELIN.)

Société dite: SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE LA GRANDE PAROISSE (AZOTE ET PRODUITS CHIMIQUES) résidant en France (Seine).

Demandé le 27 février 1946, à 11^h 5^m, à Paris.

Délivré le 3 mars 1947. — Publié le 28 juillet 1947.

[Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7, de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.]

La présente invention se rapporte à des catalyseurs pour la synthèse sous pression du méthanol ou des alcools supérieurs, à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, et dans lesquels l'élément actif principal est le zinc; elle se rapporte plus particulièrement, quoique non exclusivement, aux catalyseurs de ce type préparés par réduction de chromate basique de zinc.

On sait que les propriétés de ces derniers catalyseurs varient notablement suivant les supports employés et les adjuvants qu'on y introduit: ils commencent par subir une activation considérable au cours des premières heures de fonctionnement mais, dans certains cas, leur activité diminue ensuite peu à peu jusqu'à disparaître complètement. On attribue ce phénomène au fait que l'oxyde de zinc commence par subir, au cours des premières heures, une réduction très partielle par l'hydrogène, mais que cette réduction progresse ensuite trop loin.

Or, les considérations thermodynamiques et l'expérience sont d'accord pour montrer que l'oxyde de zinc ZnO pur n'est réductible ni par H₂ ni par CO, et que, par conséquent, cette réduction ne peut être opérée

que grâce à un adjuvant ou à la présence d'un catalyseur de réduction (le cuivre par exemple).

La présente invention a pour objet de permettre l'activation des catalyseurs du type indiqué sans que cette activation s'atténue de manière notable en cours de fonctionnement.

A cet effet, elle consiste à additionner au catalyseur un adjuvant réducteur insoluble solide, sous forme d'une poudre fine, en quantité strictement déterminée, cet adjuvant ne devant, en outre, ni activer la réduction de ZnO par H₂ ou CO, ni posséder d'action nocive sur la synthèse du méthanol elle-même, ni provoquer de réactions parasites telles que la formation de CO₂ ou de CH₄. De plus, dans le cas de catalyseurs fabriqués à partir d'acide chromique, l'adjuvant ne doit pas être détruit par l'acide chromique ni au cours de la fabrication du catalyseur, en milieu aqueux, ni pendant la réduction préalable de CrO₃ en Cr₂O₃.

Parmi les éléments réducteurs qui remplissent ces conditions, il y en a deux, conformément à l'invention, qui ont donné des résultats particulièrement satisfaisants. Ce

sont, d'une part, le carbone qui, introduit dans le catalyseur exactement aux taux de réduction cherchés, s'oxyde en CO et disparaît complètement du catalyseur activé et, d'autre part, le zinc métallique qui, après avoir réduit l'oxyde de zinc à l'état de sous-oxyde, se trouve lui-même en ce dernier état et ne modifie par conséquent nullement les propriétés sélectives du catalyseur.

Toutefois, d'autres adjuvants peuvent être envisagés également, notamment le plomb métallique.

On introduira ces adjuvants dans le catalyseur au zinc préparé suivant les méthodes habituelles en vue soit de la synthèse de méthanol pur, soit de la synthèse d'alcools supérieurs et, après avoir pastillé ou aggloméré la mélange on l'introduira dans le tube de catalyse; la réduction du catalyseur sera faite dans le tube même dans les conditions habituelles.

Conformément à l'invention, la proportion d'adjuvant réducteur employée correspondra à la réduction complète d'une fraction seulement de l'oxyde de zinc total, cette fraction étant comprise de préférence entre 1 % et 20 %.

A titre d'exemple nous indiquerons ci-dessous les résultats obtenus avec deux catalyseurs au chromate de zinc dans lequel le rapport $\frac{CrO_3}{ZnO} = \frac{1}{3}$ et activés l'un par addition de 0,5 % en poids de charbon de noix de coco pulvérisé et l'autre par 2,7 % de zinc distillé pur en poudre.

La production indiquée est comptée en litres de méthanol par heure et par litre d'espace catalytique; les deux catalyseurs sont équivalents, les productions indiquées se plaçant sur une même courbe donnant la production en fonction de la vitesse volumétrique.

Les catalyseurs ainsi préparés présentent la propriété de ne pas favoriser la réaction $CO + 3 H_2 = CH_4 + H_2O$, qui tend si fréquemment à provoquer des emballements de température difficiles à maîtriser, ni aucune autre réaction parasite ou accessoire de sorte que le méthanol produit est remarquablement pur.

L'absence d'éléments étrangers dans leur composition fait qu'ils ont également une stabilité bien supérieure à celle des catalyseurs déjà connus car, après l'action rapide et limitée de l'élément réducteur introduit, la réduction de l'oxyde de zinc ne progresse plus qu'avec une lenteur extrême.

On pourra apporter bien entendu de nombreuses modifications aux catalyseurs décrits et à leur procédé de fabrication sans sortir du domaine de l'invention.

RÉSUMÉ :

1° Catalyseurs à base de zinc pour la synthèse du méthanol ou des alcools supérieurs sous pression à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène dont l'activité est provoquée par la réduction partielle de l'oxyde de zinc, caractérisés par l'emploi d'un adjuvant réducteur insoluble, en poudre fine, en quantité limitée, n'ayant d'ac-

CATALYSEUR.	PRESSION.	CO %.	VITESSE VOLUMÉTRIQUE.	TEMPÉRATURE DE SORTIE.	PRODUCTION.	DENSITÉ.
Activité en zinc.....	400 atm.	28	42.000	330°	5,5	0,797
Activité en charbon.....	"	"	157.000	"	13,6	0,797
	"	23	37.000	316°	4,8	0,797

tion catalytique ni sur la réduction de l'oxyde de zinc par l'hydrogène, ni sur les réactions parasites entre l'oxyde de carbone et l'hydrogène;

2° Catalyseurs dans lesquels l'adjuvant en poudre est constitué par du carbone, du zinc métallique ou du plomb métallique;

3° Catalyseurs suivant 1°, 2° et 3° con-

tenant comme adjuvant de 0,1 à 2 % de carbone ou de 0,5 à 10 % de zinc métallique.

Société dite : SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE LA GRANDE PAROISSE (AZOTE ET PRODUITS CHIMIQUES).

Par procuration :
André CHARNIER.

Pour la vente des fascicules, s'adresser à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention, Paris (15°).