

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 957.315

Procédé pour la préparation de catalyseurs pour la synthèse du méthanol et des alcools supérieurs.

Société dite : MONTECATINI, SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA résidant en Italie.

Demandé le 16 décembre 1947, à 14^h 42^m, à Paris.

Délivré le 22 août 1949. — Publié le 16 février 1950.

(Demande de brevet déposée en Italie le 11 mai 1946. — Déclaration du déposant.)

Presque tous les métaux du système périodique ont déjà été brevetés, la plupart sous la forme d'oxydes, comme catalyseurs pour la synthèse de l'alcool méthylique et des alcools supérieurs à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène.

Les oxydes le plus fréquemment mentionnés comme catalyseurs pour le méthanol et donnant les résultats les meilleurs sont ceux du zinc, du chrome et du manganèse. Pour la production des alcools supérieurs, on emploie en général, les mêmes catalyseurs que pour le méthanol, après addition d'une quantité plus ou moins grande d'alcali. L'expérience a cependant montré qu'un grand nombre de ces catalyseurs, notamment ceux à base d'oxyde de zinc, ont le désavantage d'une courte durée, puisqu'ils s'effritent en empêchant ainsi le passage du gaz.

La demanderesse a constaté, d'une façon sûre, que pour obtenir des catalyseurs actifs et de longue durée avec les oxydes de chrome et de manganèse, le mode de leur préparation joue un rôle d'une importance extrême. Tout en partant des mêmes matières premières, selon la voie suivie, on peut obtenir, en variant même de peu le procédé de fabrication, des catalyseurs très actifs et de lon-

gue durée ou bien des catalyseurs peu actifs et de durée très courte.

À titre d'exemple, on cite quelques catalyseurs ayant la même composition, mais des propriétés nettement différentes :

1° Un mélange très intime d'hydrate de manganèse et de sesqui-oxyde de chrome desséché à 300° C. et pastillé a donné un catalyseur absolument inactif;

2° On atteint, par contre, une activité assez bonne si, tout en procédant comme sous 1°, l'hydrate de manganèse, avant séchage, est oxydé par de l'oxygène et de l'air. Le pastillage de ces catalyseurs est plutôt difficile;

3° On obtient un catalyseur de bonne activité par décomposition thermique d'un mélange de nitrate de manganèse et d'acide chromique. Le désavantage de ce procédé réside dans la difficulté du pastillage; la poudre, étant très abrasive, doit être soumise à des pressions considérables si l'on veut empêcher l'effritement du catalyseur pendant l'usage;

4° On atteint également une bonne activité en mélangeant de l'acide chromique avec de l'hydrate de manganèse préparé par précipitation avec l'ammoniaque, desséchant et



pastillant le produit. Le catalyseur ainsi obtenu présente toutefois l'inconvénient de s'effriter après quelques jours de service;

5° Les catalyseurs pour alcools supérieurs, préparés en alcalisant les précédents, ont le désavantage de subir un fort regonflement (50 % d'augmentation du volume) et d'empêcher, par conséquent, le passage du gaz.

Ces diversités caractéristiques ont été mises en évidence, non seulement par des essais de synthèse, mais aussi par l'examen roentgenographique.

A l'appui de ces recherches, la demanderesse a réussi à préparer des catalyseurs pour l'alcool méthylique et les alcools supérieurs, possédant une activité très élevée et une parfaite résistance physique, de sorte qu'ils restent inaltérés et très durs même après plusieurs mois de service. Ces catalyseurs, en outre, ne donnent lieu qu'à une formation de méthane négligeable, due à des réactions secondaires.

Le procédé à suivre pour obtenir un catalyseur très actif, inaltérable à l'usage et gardant très longtemps son activité, est le suivant :

Dans un récipient en aluminium muni d'un couvercle et d'un agitateur, on dissout 2,300 kg. de nitrate de manganèse $Mn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ dans un volume égal d'eau. On remplace l'air du récipient par de l'azote ou un autre gaz inerte, exception faite du CO_2 . En brassant vigoureusement, on y ajoute 3,220 kg. de solution de potasse caustique à 30° Bé et ensuite on continue l'agitation pendant une demi-heure. Après filtration, on lave l'hydrate de manganèse à l'eau, ayant soin pendant cette opération d'éviter tout contact avec l'air, qui, oxydant une partie de l'hydrate manganeux, rendrait le catalyseur moins actif.

Il a été, en outre, noté qu'en ne soumettant pas tout de suite cet hydrate aux opérations successives, on obtient un catalyseur moins actif, probablement à cause de variations de nature physique. Par conséquent, l'hydrate de manganèse est versé tout de suite après lavage dans un pétrisseur en bronze chauffé par une chemise à vapeur ou un autre système quelconque, et on y ajoute une solution de 483 gr. d'anhydride chromique dissous dans 900 cm³ d'eau ainsi que

la quantité de chromate de potassium nécessaire pour obtenir au maximum 3,5 % de K dans le catalyseur fini. Pendant le malaxage, il se dégage de la chaleur et la température monte spontanément à environ 100° C. En continuant le chauffage et le pétrissage, on obtient une pâte dure qu'on verse ensuite dans des plateaux en aluminium et on sèche pendant 12 heures dans des mouffes à 250° C. Le produit sec est réduit en poudre. Pour finir, on humecte cette poudre avec environ 20 % d'eau, et on la presse en pastilles dont le diamètre sera de préférence au-dessous de 10 mm. Ces pastilles sont aspergées d'une solution d'un sel de cuivre, de préférence l'acétate, et enfin séchées à 150° C. L'addition de cuivre, ayant une action catalytique et hydrogénante, produit les effets suivants :

a. Un condensé brut contenant très peu de substances étrangères telles qu'aldéhydes, acides et composés non saturés, par conséquent alcools plus purs. Cette action est particulièrement favorable à la qualité de l'alcool méthylique, qui peut ainsi être directement employé pour ses applications principales, comme par exemple la fabrication de formaldéhyde. Le méthanol obtenu pendant la synthèse des alcools supérieurs, avec d'autres catalyseurs, est impur et inapte aux emplois les plus délicats;

b. Le pourcentage d'alcools supérieurs, qui est une fonction de l'alcali présent, restant invarié, la formation de l'alcool isobutillique est favorisée tandis que la formation des alcools supérieurs aux amyliques et celle des produits résineux (résidu de la distillation du brut) deviennent négligeables.

Si au lieu d'asperger les pastilles avec une solution d'un sel de cuivre, on voulait distribuer ce métal dans toute la masse du catalyseur, en humidifiant avant pastillage toute la poudre séchée avec une solution de cuivre, on aurait l'inconvénient que le catalyseur s'effrite après quelques heures de marche.

L'addition du cuivre doit donc, être faite comme déjà indiqué plus haut.

En ce qui concerne la quantité d'alcali à ajouter au catalyseur (soit sous forme de chromate de potassium, soit sous forme d'hydrate ou toute autre forme) il faut remarquer que, tandis que la production du

brut diminue avec l'augmentation du pourcentage du potassium contenu dans le catalyseur, la quantité d'alcools supérieurs s'accroît au fur et à mesure que le potassium augmente, jusqu'à atteindre un maximum, après quoi elle diminue par suite de nouvelles additions d'alcali. Ce maximum varie suivant la pression d'exercice. Les quantités d'alcali doivent en tout cas être minimales. En variant convenablement la quantité d'alcali ajoutée, il est possible de régler à volonté et d'après les exigences le rapport entre le méthanol et les alcools supérieurs produits. Par exemple, avec un mètre cube de catalyseur à 1,6 % de potassium et une pression de 500 atm. on obtient 36 tonnes par jour de méthanol et 7 tonnes par jour d'alcools supérieurs.

RÉSUMÉ.

L'invention a pour objet un procédé pour la préparation de catalyseurs pour la synthèse du méthanol et d'alcools supérieurs en mélangeant de l'acide chromique avec de

l'hydrate manganoux, caractérisé par le fait que :

1° L'hydrate manganoux, obtenu en précipitant le nitrate de manganèse avec la potasse caustique, est gardé hors contact de l'air afin d'éviter son oxydation, même partielle;

2° L'hydrate manganoux, obtenu selon 1° est mélangé avec l'acide chromique immédiatement ou tout au plus quelques heures après sa précipitation;

3° L'addition du chromate de potassium ou autre sel contenant du potassium à l'acide chromique, ne dépasse pas 3,5 % de K dans le catalyseur fini;

4° Le catalyseur, préparé suivant les indications mentionnées plus haut, est aspergé d'une solution de sel de cuivre, de préférence d'acétate de cuivre.

Société dite : MONTECATINI.
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA
E CHIMICA.

Par promotion :
Cabinet H. BOETTCHER FILS, LAUR et C^{ie}.