

## BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 642.318

1626

Procédé de préparation de catalyseurs de production du méthanol et d'autres composés organiques oxygénés catalyseurs obtenus par ce procédé et leurs applications.

Société dite : IMPÉRIAL CHEMICAL INDUSTRIES Limited résidant en Angleterre.

Demandé le 5 septembre 1927, à 14<sup>h</sup> 52<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 5 mai 1928. — Publié le 27 août 1928.

(Demande de brevet déposée en Angleterre le 15 novembre 1926. — Déclaration du déposant.)

Parmi les nombreux catalyseurs envisagés, pour produire la synthèse du méthanol et d'autres composés organiques oxygénés en partant de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone, on a proposé l'emploi de compositions contenant du zinc et des oxydes de chrome ces compositions renfermant du zinc et du chrome en proportions diverses et on a également proposé de préparer ces compositions de diverses manières.

Suivant la présente invention, ces catalyseurs sont préparés suivant un procédé qui consiste à utiliser du carbonate de zinc ou du carbonate basique de zinc comme base de préparations des compositions de zinc et de chrome, spécialement par réaction entre le carbonate de zinc et le carbonate basique de zinc et un composé soluble du chrome. Ces catalyseurs sont particulièrement efficaces quand le rapport moléculaire du zinc au chrome est de 9 à 1 (Zn ; Cr). Ainsi, suivant la présente invention, on opère, de préférence, en traitant du carbonate de zinc ou du carbonate basique avec de l'acide chromique en solution aqueuse; le produit est séché et amené sous une forme convenable, par exemple, en boules pour être introduit dans un convertisseur où il est exposé à l'action d'un mélange gazeux contenant de l'oxyde de car-

bone et de l'hydrogène. Après réduction du catalyseur, la synthèse du méthanol peut être exécutée à la manière usuelle.

Les exemples suivants donnent diverses manières de mise en œuvre de la présente invention :

*Exemple 1.* — 700 gr. de sulfate de zinc  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  sont dissous dans cinq litres d'eau et une solution de 270 gr. de cendres de soude  $Na_2CO_3$  est ajoutée à la solution. Le mélange est porté à l'ébullition pendant dix minutes, puis, le précipité obtenu est filtré et lavé jusqu'à ce que les eaux de lavage soient exemptes de sulfates de sodium. On fait alors digérer le précipité humide de carbonate basique de zinc avec une solution de 95 gr. d'acide chromique  $CrO_3$  dans 9 litres d'eau. Le précipité résultant est lavé, séché et amené à l'état de granules ou de billes convenables qui sont introduites ensuite dans l'appareil catalytique.

Le carbonate de zinc peut aussi être précipité sur un support tel que de l'amiante ou de la pierre ponce en imprégnant ce support avec la solution de sulfate de zinc et en le traitant ensuite avec un carbonate soluble. Le support chargé de zinc carbonaté peut, alors, être traité avec la solution d'acide chromique, comme précédemment.

Prix du fascicule : 5 francs.

La proportion d'acide chromique mentionnée ci-dessus correspond à un excès considérable par rapport à la quantité nécessaire puisque seulement, 20 % est fixé par le carbonate de zinc. L'excès, cependant, est nécessaire pour l'exécution de la préparation suivant la méthode donnée dans l'exemple, car, si des proportions plus petites sont utilisées, une réduction correspondante s'ensuit dans la fixation par le carbonate de zinc.

*Exemple 2.* — Une solution de 40 gr. de sulfate de zinc est ajoutée à une solution de 15 gr. de cendres de soude et 11 gr. de bichromate de sodium, le volume total de la solution étant environ de 9 à 10 litres. On fait bouillir pendant plusieurs minutes, le précipité est filtré, lavé et séché; il est, alors, à l'état voulu pour être introduit dans l'appareil catalytique.

La composition du précipité varie avec de légers changements dus aux conditions de préparation et en faisant le catalyseur préféré (répondant au rapport  $Zn : Cr = 9 : 1$ ) il est nécessaire d'expérimenter le produit final pour être assuré que le rapport désiré a été obtenu, s'il n'en est pas ainsi, la préparation doit être répétée.

L'invention englobe aussi les catalyseurs préparés suivant le procédé ci-dessus décrit et contenant plus ou moins de chrome, c'est-à-dire 25 % en poids du catalyseur final.

La réduction du catalyseur avant son utilisation doit être exécutée aussi soigneusement que possible et en évitant strictement toute surchauffe.

Quand le catalyseur contient des sels alcalins solubles et quand le courant de gaz est plus lent et la température un peu plus élevée, des alcools plus élevés et d'autres com-

posés organiques plus élevés sont produits. 40

L'invention englobe les nouveaux catalyseurs, leur procédé de production et la synthèse du méthanol ou d'autres composés organiques à l'aide de ces catalyseurs.

résumé:

45

1° Procédé de préparation de catalyseurs contenant du zinc et du chrome à l'aide de carbonate de zinc ou de carbonate basique de zinc et procédé de fabrication de composés organiques oxygénés tels que le méthanol en faisant passer de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone sur ces catalyseurs. 50

2° Procédé de préparation de catalyseurs du type précité suivant lequel on fait réagir du chrome, par exemple, de l'acide chromique sur du carbonate de zinc ou du carbonate basique de zinc qui est, de préférence, fraîchement précipité. 55

3° Mode d'exécution du procédé précédent suivant lequel le carbonate de zinc est séparé *in situ*, c'est-à-dire par précipitation de sel de zinc soluble avec un composé de chrome soluble (tel que le bichromate de sodium) et du carbonate de sodium. 60

4° Procédé de préparation de catalyseurs conformes aux précédents et dans lesquels le rapport moléculaire peut varier, et est, notamment, égal à 9 : 1. 65

5° Catalyseurs obtenus à l'aide des procédés précités, 70

6° Procédé de synthèse du méthanol et d'autres composés organiques à l'aide desdits catalyseurs.

Société dite :

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

Par procuration :

Paul ROSIN.