

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 644.189

1627

Procédé de préparation de catalyseurs utilisables à la production du méthanol et d'autres composés organiques oxygénés et produits résultant de l'application de ce procédé.

THE IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED résidant en Angleterre.

Demandé le 21 novembre 1927, à 15^h 2^m, à Paris.

Délivré le 29 mai 1928. — Publié le 3 octobre 1928.

(Demande de brevet déposée en Angleterre le 23 décembre 1926. — Déclaration du déposant.)

La présente invention se rapporte à l'obtention de catalyseurs capables d'hydrogéner l'oxyde de carbone pour le transformer en méthanol ou autres composés organiques oxygénés. Des catalyseurs formés d'oxyde de zinc et de chrome ont déjà été utilisés dans ce but.

La présente invention a pour objet :

1° Un procédé de préparation de catalyseurs de ce genre qui sont particulièrement efficaces, ce procédé consistant à préparer ces catalyseurs par chauffage de mélange contenant de l'acide carbonique combiné, c'est-à-dire des carbonates basiques.

2° Les catalyseurs ainsi obtenus.

3° L'application de ces catalyseurs à la production du méthanol et d'autres composés organiques.

4° Le méthanol et les composés organiques à haut degré de pureté ainsi obtenus.

Suivant le procédé formant le premier objet de la présente invention, des carbonates de zinc basiques peuvent être mélangés ou non avec du carbonate de chrome basique ou avec de l'oxyde de chrome ou un composé convenable donnant de l'oxyde de chrome, ou bien, un carbonate de chrome basique peut être mélangé avec de l'oxyde de zinc ou des composés donnant de l'oxyde de zinc;

la composition formée avec la matière contenant du carbonate basique est ensuite chauffée, de préférence, dans de l'hydrogène ou dans le mélange réactif d'oxyde de carbone et d'hydrogène et elle est ainsi convertie en un catalyseur qui forme également l'un des objets de l'invention.

Le mélange peut, ou non, être chauffé de l'extérieur avant d'être chauffé en présence des gaz de la réaction; dans chaque cas, le catalyseur utilisé est le produit, probablement, un mélange d'oxydes, qui est obtenu par chauffage de la masse en présence des gaz.

Les carbonates basiques employés conformément à l'invention sont indiqués ci-après par abréviation, sous le nom de composés; l'invention ne dépend pas de leur existence en tant que composés véritables, mais de la nature des matières premières utilisées pour leur préparation, des proportions de ces matières et de la méthode de préparation.

Des composés tels que :

5 Zn O. 2 CO². 4 H²O; Zn CO³. 7 Zn O. 2 H²O; Zn CO³. 3 Zn O. 2 H²O; Zn CO³. 2 Zn O. 2 H²O; Zn CO³. Zn O. H²O et les composés similaires sont très appropriés comme catalyseurs ou comme matières premières donnant le zinc devant entrer dans

les catalyseurs mixtes, tandis que les carbonates de chrome basiques tels que $4 \text{Cr}^{2}\text{O}^3$. CO^2 . H^2O ; $2 \text{Cr}^{2}\text{O}^3$. CO^2 . $6 \text{H}^2\text{O}$; $10 \text{Cr}^{2}\text{O}^3$. 7CO^2 . $8 \text{H}^2\text{O}$; Cr^{2}O^3 . CO^2 . $4\text{H}^2\text{O}$ et Cr^{2}O^3 .
 5 2CO^2 peuvent fournir la partie du chrome de ces catalyseurs (voir Mellor «A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry» 1923, vol. 4, pages 645-646; Friend : «Textbook of Inorganic Chemistry» 1926, vol. 7, partie 3, page 95).

Ainsi, on peut préparer un ou plusieurs composés du zinc pouvant être utilisés directement comme catalyseurs, ou bien, on peut mélanger ces composés avec d'autres composés du zinc ou du chrome; on peut également préparer un ou plusieurs carbonates de chrome basiques et ajouter un carbonate basique ou d'autres composés du zinc. La composition de la manière obtenue est caractérisée par le fait qu'elle contient à la fois
 15 du zinc et un carbonate basique.

Les composés sont préparés ordinairement par précipitation; les précipités sont bien lavés et séchés et, de préférence, mis
 20 en boules avant d'être introduits dans l'appareil de catalyse. De préférence, suivant l'invention, on prépare un catalyseur contenant à la fois du zinc et du chrome, tous les deux à l'état de carbonate basique.

30 Les exemples suivants permettent de se rendre compte de la méthode de préparation des catalyseurs, objets de l'invention.

Exemple 1. — Une solution concentrée de bichromate ou de chromate de sodium est
 35 mélangée avec de l'acide sulfurique et le mélange chaud (90°C .) est chauffé avec du zinc métallique en grenailles pour effectuer la réduction du bichromate en sulfate de chrome. Lorsque cette réduction est terminée, une solution de cendres de soude
 40 (5 à 10 % en excès) est ajoutée. Le précipité obtenu consiste en un mélange de carbonates basiques de zinc et de chrome; ce mélange est séparé, bien lavé à l'eau chaude et séché.
 45 Il est alors mis en boules et introduit dans l'appareil de catalyse.

Dans cette préparation, la composition exacte du précipité en ce qui concerne la basicité des carbonates dépend de beaucoup de facteurs et, notamment, de la concentration des solutions, de la température et de la quantité
 50 de cendres de soude ajoutées. Il est préférable

de proportionner le zinc et le chrome de telle sorte que le précipité contienne 70 à 80 molécules de zinc contre 30 à 20 molécules de chrome. Dans quelques cas, la quantité de zinc peut ne pas être suffisante pour déterminer la réduction de tout le chrome et une addition d'agents réducteurs peut être faite, par exemple, de SO^2 .
 55 60

Exemple 2. — Une solution de bichromate dans de l'acide sulfurique aqueux est placée comme électrolyte dans une cellule ayant un zinc comme pôle négatif et un charbon comme pôle positif. En prenant le courant de la cellule, le bichromate est réduit et l'électrolyte consommé éventuellement contient la quantité requise de sulfate de zinc et de chrome pour la précipitation avec des cendres de soude qui est effectuée comme précédemment.
 65 70 Cette méthode de préparation a l'avantage que l'énergie libre des matières réagissantes peut se manifester elle-même sous forme d'énergie électrique au lieu d'être produite sous forme de chalcure. L'électrode de zinc peut
 75 aussi être amalgamée pour éviter une attaque directe par l'acide.

Exemple 3. — La liqueur de chrome basique du commerce qui consiste en une solution de sulfate de chrome faite par réduction de chromates par de l'acide sulfureux ou par
 80 des mélasses est utilisée comme source de chrome. Une quantité convenable de sulfate de zinc est ajoutée à la liqueur et les carbonates basiques mixtes sont précipités comme
 85 ci-dessus.

Des catalyseurs préparés suivant la présente invention peuvent être utilisés à la production directe du méthanol d'un haut degré de pureté. Si des sels alcalins sont
 90 laissés dans les catalyseurs ou si des additions séparées de sels de cette nature sont faibles, les catalyseurs obtenus sont appropriés à la production d'alcools plus élevés. Lorsque, par l'usage, ces catalyseurs deviennent moins
 95 efficaces, ils peuvent être régénérés, soit en les chauffant à $300-400^\circ \text{C}$. dans un courant d'air ou d'oxygène, soit en les dissolvant dans de l'acide sulfurique et en reprécipitant les carbonates complexes avec des cendres de
 100 soude.

RÉSUMÉ:

1° Procédé d'obtention de catalyseurs des-

- tinés à la production de composés organiques oxygénés et, particulièrement, du méthanol, ce procédé consistant à chauffer une composition de matières contenant du zinc et de l'acide carbonique combiné.
- 2° Mode d'exécution du procédé précédent suivant lequel la matière utilisée peut contenir du zinc et du chrome, l'un de ces deux corps ou les deux corps se trouvant sous la forme de carbonate basique.
- 3° Autre mode d'exécution du même procédé suivant lequel la composition des matières peut être obtenue en précipitant ensemble du zinc et du chrome sous la forme de leurs carbonates basiques, la solution à partir de laquelle la précipitation est effectuée étant obtenue, soit en mélangeant des solutions de sels de zinc et de chrome, soit en réduisant un bichromate, de préférence, avec du zinc en présence d'un acide.
- 4° Composition du type précité contenant de préférence 70 à 80 atomes de zinc pour 30 à 20 atomes de chrome.
- 5° Catalyseurs obtenus par l'application du procédé précité ou de ses variantes d'exécution.
- 6° Application de ces catalyseurs à la préparation du méthanol et d'autres composés organiques oxygénés.
- 7° Méthanol et autres composés à haut degré de pureté obtenus en utilisant les catalyseurs précités.
- THE IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.
Par proposition de
P. ROBIN.