

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE.

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

## BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 722.850

558

Perfectionnements à la fabrication des composés organiques oxygénés.

M. HENRY DREYFUS résidant en Angleterre.

Demandé le 12 septembre 1931, à 10<sup>h</sup> 40<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 5 janvier 1932. — Publié le 26 mars 1932.

(Demande de brevet déposée en Angleterre le 14 novembre 1930. — Déclaration du déposant.)

Cette invention a trait à la synthèse des composés organiques oxygénés en partant des composés oxygénés du carbone et de l'hydrogène, et plus particulièrement à la 5 synthèse du méthanol en partant de mélanges industriels ou autres d'hydrogène et d'oxyde de carbone.

Il est bien connu que les chromates de zinc basiques constituent des catalyseurs 10 très appropriés à la synthèse des composés organiques oxygénés, et plus spécialement du méthanol, en partant de composés oxygénés du carbone et d'hydrogène, et l'on a employé autrefois de nombreux sels de ce 15 genre de compositions très différentes. En général, la proportion de 4 molécules environ de ZnO par molécule de Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup> avait jusqu'ici été considéré comme donnant naissance au catalyseur le plus efficace.

20 On a maintenant découvert qu'on peut obtenir des résultats spécialement satisfaisants par l'application d'un catalyseur à base de chromate de zinc basique contenant de 35 à 48 % de Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup> (ce qui correspond 25 à des chromates basiques de compositions moléculaires approximatives comprises entre 8ZnO : 2Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup> et 8ZnO : 4Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>) et en particulier 42 % environ de Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup> (ce qui correspond approximativement à une com- 30 position moléculaire de 8ZnO : 3Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>).  
Suivant l'invention, on fait passer un

mélange d'hydrogène et de composés oxygénés du carbone sous des conditions convenables de température et de pression sur un catalyseur comprenant du chromate de 35 zinc basique contenant de 35 % à 48 % et plus particulièrement 42 % environ de Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>. Les catalyseurs de ce genre sont non seulement plus actifs que les catalyseurs au chromate de zinc dont on se servait jusqu'à 40 ce jour, ils possèdent en outre l'avantage pratique que le pouvoir catalytique de différentes charges ou masses de catalyseur est sensiblement constant.

On peut avantageusement préparer les 45 catalyseurs suivant l'invention en précipitant, par exemple sous forme de carbonates, les nitrates de zinc et de chrome mélangés à l'état dissous dans les proportions désirées, par exemple à l'aide d'une solution de car- 50 bonate de sodium diluée telle qu'une solution de carbonate de sodium à 4 %. On peut décanter, filtrer et presser le précipité de la manière usuelle, après quoi il est préférable de le pétrir, et de l'extruder ou de le 55 mouler sous forme de tubes ou sous d'autres formes, puis de le sécher, de préférence à de basses températures. Après un séchage de ce genre, on peut chauffer les tubes, etc. avec le mélange gazeux destiné à être em- 60 ployé pour la synthèse à des températures voisines de celles appliquées dans la synthèse

Prix du fascicule : 5 francs.

ou les réduire de quelque autre manière, par exemple à l'aide d'hydrogène, à des températures du même ordre.

Si on le désire, pour se servir des catalyseurs suivant l'invention, on peut les précipiter ou les étendre sur un véhicule ou support tel que la pierre ponce, l'amiante, le graphite, etc., ou les mélanger avec ce véhicule ou support.

Si on le désire, les catalyseurs suivant l'invention peuvent comprendre des sels ou composés alcalins. Dans ce cas, ils sont très utiles en vue de la production de composés organiques oxygénés supérieurs, en particulier d'alcools aliphatiques supérieurs.

Dans l'application des catalyseurs suivant l'invention, les températures et pressions peuvent être celles habituellement employées pour la synthèse des composés organiques oxygénés en partant de l'hydrogène, et des composés oxygénés du carbone. Par exemple, on peut appliquer utilement des pressions comprises entre 50 et 200 kg. environ et des températures comprises entre 200 et 400° C. environ, et plus spécialement entre 300 et 400° C.

*Exemple.* — On dissout 11 parties, en poids, de nitrate de zinc anhydre et 5 parties de nitrate de chrome anhydre dans 200 parties d'eau et l'on ajoute la solution, lentement et pendant qu'on agite parfaitement, à un excès de 50% d'une solution de carbonate de sodium à 4%. On lave convenablement le précipité, on le filtre, on le presse, on le pétrit et on l'extrude sous forme de tubes. On le sèche alors à l'air à 20° C. et on le rompt en granules cylindriques de 1 cm. environ de longueur.

On se sert du catalyseur dans la fabrication du méthanol de la manière connue en faisant circuler les gaz de réaction sur ce catalyseur. Par exemple, on fait circuler du gaz à l'eau contenant environ 30% d'oxyde de carbone et 65% d'hydrogène sous une pression de 100 kg. environ sur le catalyseur à une température de 340° C. environ. La réduction du catalyseur peut être effectuée pendant le cours de la réaction

ou, à l'aide d'hydrogène, etc., avant de faire passer les gaz de réaction. Dans ce dernier cas, des températures et pressions du même ordre que celles appliquées pour la synthèse peuvent être appliquées pendant la réduction.

#### RÉSUMÉ :

1° Procédé de fabrication de composés organiques oxygénés, ce procédé consistant à faire passer des composés oxygénés du carbone et de l'hydrogène sur un chromate de zinc basique contenant de 35 à 48% de  $\text{Cr}^2\text{O}^3$ , proportion basée sur le total du  $\text{ZnO}$  et du  $\text{Cr}^2\text{O}^3$ . Ce procédé peut, en outre, être caractérisé par les points suivants, ensemble ou séparément :

a. Le catalyseur contient approximativement 42% de  $\text{Cr}^2\text{O}^3$ .

b. On prépare le catalyseur par la précipitation conjointe de composés insolubles de zinc et de chrome en partant d'une solution aqueuse contenant des composés solubles de ces corps.

c. On précipite conjointement les carbonates de zinc et de chrome en partant d'une solution aqueuse des nitrates de ces corps.

d. La fabrication des composés organiques oxygénés est réalisée à des températures comprises entre 300 et 400° C. et sous des pressions comprises entre 50 et 200 kg.

e. Le catalyseur est constitué par des composés des métaux alcalino-terreux.

2° A titre de produits industriels nouveaux :

a. Les composés organiques oxygénés obtenus par la mise en pratique de ce procédé.

b. Des masses catalytiques applicables à la synthèse des composés organiques oxygénés, ces masses étant caractérisées par le fait qu'elles sont constituées par ou contiennent des chromates de zinc basiques contenant de 35 à 48% (et de préférence 42%) de  $\text{Cr}^2\text{O}^3$ , proportion basée sur la quantité totale de  $\text{ZnO}$  et de  $\text{Cr}^2\text{O}^3$ .

HENRI DREYFUS.

Par procuration :

Société BRANSON, SIMONNET et RINET