



## EXPOSÉ D'INVENTION

Publié le 1er août 1927

N° 121809

(Demande déposée: 30 avril 1926, 18<sup>1</sup>/<sub>2</sub> h.)  
(Priorité: France, 25 mai 1925.)

Classe 36 o

BREVET PRINCIPAL

2614

Georges PATART, Paris (France).

Procédé de préparation de composés organiques oxygénés par hydrogénation des oxydes de carbone.

Il a été indiqué que, pour la synthèse de l'alcool méthylique et autres composés organiques oxygénés par réduction des oxydes de carbone, on pouvait se servir de masses de contact constituées par les sels de métaux connus comme agents catalytiques des hydrogénations et des oxydations (c'est-à-dire: argent, cuivre, zinc, etc.). On a cité également comme pouvant entrer dans la constitution de ces masses de contact, les sels obtenus par la combinaison des oxydes métalliques ayant un caractère acide (comme les acides vanadiques, chromiques, manganiques, etc.) avec des éléments catalyseurs tels que l'argent, le cuivre, le cobalt, etc. Mais les résultats obtenus avec les masses de contact ainsi préparées, si l'on ne prend pas les précautions spéciales que l'on exposera ci-après, ne sont pas toujours absolument satisfaisants; ces masses de contact perdent rapidement leur activité et n'assurent d'une façon sûre et durable une production satisfaisante d'alcool méthylique que si l'on a soin d'éliminer, dans les gaz mis en œuvre, jus-

qu'aux dernières traces des composés gazeux du soufre et du fer de telle façon que les méthodes analytiques les plus sensibles ne permettent de déceler dans ces gaz ni composés du soufre ni composés du fer.

Or, on a trouvé que certaines masses de contact, alors même que les gaz mis en œuvre n'ont subi aucune purification spéciale, non seulement conservent pendant très longtemps leur activité catalytique normale, par exemple pendant 200 heures de marche continue, jusqu'au moment où elles ont fixé des quantités très notables de soufre, mais encore que ces masses de contact ainsi chargées d'un corps étranger signalé depuis longtemps comme un des plus pernicieux dans les réactions catalytiques, peuvent être régénérées par un traitement des plus simples et des moins coûteux. Dans le procédé suivant l'invention, on emploie une telle masse de contact, laquelle est constituée par un sel basique défini provenant de la combinaison de l'oxyde de zinc avec un oxyde métallique à caractère acide, ledit sel contenant

au moins deux molécules d'oxyde de zinc pour une molécule d'oxyde acide.

Les oxydes métalliques à caractère acide employés peuvent être des oxydes chromique, vanadique, tungstique ou manganique, capables de former des sels parfaitement définis et non des mélanges.

C'est ainsi qu'un chromate de zinc correspondant à la combinaison, et non au mélange, de trois molécules de zinc avec une molécule d'acide chromique constituera une masse de contact notablement plus active, fonctionnant à une température plus basse et résistant beaucoup mieux à la détérioration par le soufre, que le chromate à deux molécules de zinc et surtout à une seule, eux-mêmes très supérieurs à ce point de vue aux mélanges connus d'oxyde de zinc et d'acide chromique, même très riches en oxyde de zinc, mais dans lesquels la proportion des deux oxydes ne correspond pas à une combinaison définie des deux éléments acide et basique.

On a remarqué, d'autre part, ce fait contraire à tout ce qui avait été signalé jusqu'ici qu'un chromate basique de zinc, de la catégorie ci-dessus précitée, pouvait être mélangé de quantités très importantes de sulfates alcalins (jusqu'à 15 et 20 %) sans que la présence simultanée de soufre et d'alcalis dans la masse de contact n'entraîne aucun des inconvénients signalés, à savoir l'abaissement d'activité dû au soufre ou la formation, en proportion importante, de composés huileux dus à la présence de composés alcalins. De l'observation ci-dessus résulte un notable avantage pratique, car elle permet d'utiliser, pour la formation des masses de contact, des produits tels que ceux vendus sous le nom de „jaunes de zinc“ préparés pour la peinture sous un état de finesse éminemment propre à leur bonne agglomération et à leur activité catalytique, bien qu'ils contiennent fréquemment des quantités importantes de sulfates alcalins.

On formera avantageusement les masses de contact exclusivement avec des produits de ce genre agglomérés sous forme de grains

anguleux de 3 à 4 mm de côté qu'on obtiendra soit par pression, soit par malaxage avec une solution de gomme adragante, ce qui fournit une pâte épaisse qu'on peut étirer en minces lanières; celles-ci, après essorage, sont brisées en grains aussi réguliers que possible, que l'on sèche à refus et qui, après tamisage, peuvent être introduits directement dans l'autoclave de catalyse sans réduction préalable.

Si l'on emploie des masses de contact préparées comme il est dit ci-dessus, on évite totalement les inconvénients signalés auparavant, c'est-à-dire qu'on peut employer des mélanges gazeux qui n'ont subi aucune épuration spéciale en vue de l'élimination complète des impuretés (et en particulier des composés sulfurés) et cela sans qu'on observe après plus de 200 heures de marche en circuit fermé, aucune décroissance notable d'activité.

Lorsque, toutefois, les composés sulfurés se sont accumulés sur la masse de contact en quantités très notables au point d'en obstruer les pores, il est possible d'éliminer ces impuretés et, en particulier, de faire disparaître complètement les composés sulfurés de la masse de contact par une simple calcination oxydante (telle qu'on l'obtient par chauffage au rouge dans un creuset ou par passage lent dans une flamme oxydante) de la masse catalytique usagée. Dans ces conditions, d'une part, les impuretés volatiles et en particulier les composés sulfurés sont expulsés jusqu'aux dernières traces à la fois par sublimation et par oxydation, tandis que, d'autre part, les oxydes contenus dans la masse usagée, et plus ou moins réduits à leur degré d'oxydation inférieur (sesquioxyde de chrome, tungstène, vanadium, manganèse), retournent presque totalement à l'état d'oxydes supérieurs à fonction acide (acides chromique, vanadique, tungstique, manganique) et reforment avec le zinc des combinaisons définies, ainsi qu'on peut le constater, à la fois, par le changement de teinte du produit et par l'analyse chimique.

Cette opération de régénération par calcination est d'une facilité et d'une simplicité très grandes ; la texture des grains formant la masse de contact (ainsi qu'il a été dit plus haut) n'en est pas altérée et il suffit d'éliminer les très petites quantités de poussier qu'entraînent toujours les manipulations, quelles qu'elles soient pour que la masse de contact ainsi traitée, rechargée dans l'autoclave de catalyse, présente un fonctionnement aussi satisfaisant et aussi persistant que lorsqu'elle est constituée avec des éléments neufs.

#### REVENDEICATION:

Procédé de préparation de composés organiques oxygénés par hydrogénation des oxydes de carbone, caractérisé en ce qu'on emploie une masse de contact constituée par un sel basique défini provenant de la combinaison de l'oxyde de zinc avec un oxyde métallique à caractère acide, ledit sel contenant au moins deux molécules d'oxyde de zinc pour une molécule d'oxyde acide.

#### SOUS-REVENDEICATIONS:

- 1 Procédé suivant la revendication, caractérisé en ce que la masse de contact est constituée par un mélange de plusieurs sels basiques de zinc.
- 2 Procédé suivant la revendication, caractérisé en ce que ladite masse de contact est constituée par un chromate basique de

- zinc à deux molécules d'oxyde de zinc pour une molécule d'oxyde trichromique.
- 3 Procédé suivant la revendication, caractérisé en ce que ladite masse de contact est constituée par un chromate basique de zinc à trois molécules d'oxyde de zinc pour une molécule d'oxyde trichromique.
- 4 Procédé suivant la revendication, caractérisé en ce que ladite masse de contact est constituée par du „jaune de zinc“ du commerce.
- 5 Procédé suivant la revendication, caractérisé en ce qu'on prépare la masse de contact en constituant une pâte épaisse des sels employés, en étirant cette pâte sous forme de rubans et en essorant et brisant ces rubans en grains qui sont ensuite séchés à refus.
- 6 Procédé suivant la revendication, caractérisé en ce que le sel basique de zinc est mélangé à un agglomérant.
- 7 Procédé suivant la revendication, caractérisé en ce que la masse de contact est soumise à la calcination oxydante jusqu'à élimination des impuretés volatilisables et recombinaison du zinc avec les oxydes acides ainsi ramenés à leur degré supérieur d'oxydation.

Georges PATART.

Mandataire: Amand BRAUN  
succ. de A. Ritter, Bâle.