

## BREVET D'INVENTION.

XIV. — Arts chimiques.

1. — Produits chimiques.

N° 599.588

2615

Procédé de préparation et de régénération des masses de contact destinées à l'hydrogénation des oxydes de carbone.

M. GEORGES PATART résidant en France (Seine).

Demandé le 25 mai 1925, à 14<sup>h</sup> 12<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 23 octobre 1925. — Publié le 15 janvier 1926.

Il a déjà été indiqué (par exemple dans le brevet français n° 540.543 du 19 août 1921) que, pour la synthèse des 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.). Cette propriété a été de nouveau signalée par le brevet français postérieur n° 571.355 du 1<sup>er</sup> octobre 1923 où l'on cite 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 et c'est ainsi que le brevet français n° 571.285 du 29 septembre 1923 signale que 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, jusqu'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, par la présente invention, qu'on peut non seulement préparer des masses de contact qui, alors même que les gaz mis en œuvre n'ont subi aucune purification spéciale, conservent pendant très longtemps — par exemple pendant 200 heures de marche continue — leur activité catalytique normale jusqu'au moment où elles ont fixé des quantités très notables de soufre mais encore qu'on peut rendre leur activité initiale aux masses de contact ainsi chargées d'un corps étranger signalé depuis longtemps comme un des plus pernicieux dans les réactions catalytiques, par un traitement des plus simples et des moins coûteux.

En ce qui concerne la composition de la masse de contact on aura exclusivement recours, d'après la présente invention, à des sels provenant de la combinaison du zinc avec des oxydes métalliques à caractère acide tels que les acides chromique, vanadique, tungstique ou manganique, sous forme de sels parfaitement définis — et non de mélanges — et, parmi ces sels, on ne s'adressera qu'à ceux, d'un caractère basique trop prononcé, dans lesquels le nombre d'atomes de zinc est au moins égal aux deux tiers du nombre total d'atomes métalliques entrant dans le composé

Prix du fascicule : 2 francs.

salin mis en œuvre pour constituer la masse de contact.

C'est ainsi qu'un chromate basique de zinc correspondant à la combinaison — et non au mélange — de 3 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 équivalents de zinc et surtout à un seul, eux-mêmes très supérieurs à ces deux points de vue aux mélanges d'oxyde de zinc et d'acide chromique, même très riches en oxyde de zinc, tels que ceux indiqués par le brevet français n° 571.354 du 1<sup>er</sup> octobre 1923, 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, suivant la présente invention, ce fait contraire à tout ce qui avait été signalé jusqu'ici (notamment dans les brevets français n° 571.285 du 29 septembre 1923 et 571.355 du 1<sup>er</sup> octobre suivant) qu'un chromate basique de zinc, de la catégorie ci-dessus précisée, 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 entraîne aucun des inconvénients signalés, à savoir l'abaissement d'activité dû au soufre ou la formation, en proportion importante, de composés huileux due 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 m/m 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 lamères; 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 par le brevet français n° 571.285 du 29 septembre 1923 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, suivant la présente invention, 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 ouvert 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 que l'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.

RÉSUMÉ.

L'invention a pour objet :

- 1° Un procédé de préparation des masses de contact propres à la préparation synthétique de produits organiques oxygénés par réduction des oxydes de carbone, ce procédé consistant essentiellement à employer exclusivement, pour la formation de ces masses de contact, des chromates, tungstates, vanadates, manganates, etc, de zinc, formant des sels basiques définis, contenant au moins deux équivalents de zinc pour un équivalent de l'oxyde acide;
- 2° La mise en œuvre du procédé en employant comme masse de contact un chromate basique de zinc à deux ou trois équivalents d'oxyde de zinc pour un équivalent d'acide

chromique et pouvant contenir des proportions importantes de sulfates alcalins, en particulier les produits commerciaux employés en peinture sous le nom de « jaunes de zinc »;

3° La mise en œuvre du procédé consistant à constituer la masse de contact sous forme de grains avec ou sans agglutinant;

4° Un mode de régénération des masses de contact consistant à les soumettre à une calcination oxydante prolongée de manière à expulser la plupart des impuretés et, en même temps, à ramener les oxydes à leur degré supérieur d'oxydation et à les engager à nouveau dans une combinaison avec le zinc;

5° Les masses de contact ainsi préparées ou régénérées, en tant que nouvelles et leurs applications.

GEORGES PATART.