

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 635.777

580

Perfectionnements aux catalyseurs et aux procédés catalytiques.

Société : E. I. DU PONT DE NEMOURS AND C<sup>e</sup> résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 10 juin 1927, à 16<sup>h</sup> 20<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 3 janvier 1928. — Publié le 24 mars 1928.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 12 juin 1926. — Déclaration du déposant.)

La présente invention se rapporte aux catalyseurs et aux procédés catalytiques et elle a plus particulièrement pour objet des catalyseurs à sels chromeux de haute efficacité, ces catalyseurs étant préparés par traitement à haute température de mélanges ou de composés contenant du chrome hexavalent de façon à former des sels chromeux contenant du chrome trivalent.

On a fabriqué et utilisé comme catalyseurs dans divers procédés de nombreux mélanges et combinaisons contenant des oxydes de chrome et d'autres métaux. Ces mélanges ont été préparés de beaucoup de manières différentes, comme par la précipitation des hydrates ou carbonates de chrome et autres métaux, en traitant un oxyde métallique avec de l'anhydride chromique par voie humide ou en préparant des masses en fusion formées de bichromates alcalins et d'oxydes métalliques. Dans certains cas on a employé directement des chromates métalliques comme catalyseurs. Cependant, les catalyseurs ont été préparés à des températures inférieures à 600° C. environ, car on a constaté antérieurement qu'en chauffant les catalyseurs-oxydes habituels à des températures élevées, on détruit l'activité des catalyseurs.

Suivant la présente invention, on a constaté qu'on peut préparer à des températures élevées des catalyseurs précieux contenant de

l'oxyde de chrome à l'état trivalent et ces catalyseurs sont beaucoup plus efficaces que les catalyseurs qui ont été préparés et utilisés auparavant. Par exemple, en calcinant des chromates convenables à des températures partant d'environ 650° C. jusqu'à 1000° C., les chromates sont réduits en sels chromeux avec dégagement d'oxygène. Les corps catalytiques à sels chromeux ainsi obtenus présentent une grande supériorité au point de vue de l'activité catalytique par rapport aux catalyseurs semblables préparés par exemple par la réduction de chromates chauffés dans l'hydrogène à des températures inférieures à 600° C. Ces résultats meilleurs étaient tout à fait inattendus, puisque d'après l'état antérieur de la technique, on indiquait que l'activité d'un catalyseur est généralement détruite en la chauffant à des températures élevées.

On a constaté en outre que l'activité des catalyseurs à sels chromeux préparés suivant le présent procédé peut être encore améliorée si le produit est traité de façon à éliminer les substances moins actives se trouvant dans ce produit, ces substances n'étant pas combinées sous forme de sel chromeux et étant de faible activité catalytique. Les substances non désirables peuvent être éliminées par tout moyen convenable, par exemple en lessivant le produit calciné avec un acide faible tel que l'acide acétique concentré à environ 5 à 10 %. Les

Prix du fascicule : 5 francs.

sels chromeux préparés comme il est décrit sont stables et sont sensiblement insolubles dans l'eau et dans les acides faibles. La préparation de catalyseurs suivant la présente invention entraîne la formation de corps catalytiques de grande porosité qui, après séchage, sont formés de sels chromeux presque purs, très stables et sensiblement exempts d'oxydes solubles dans les acides ou d'autres substances de faible activité catalytique. Ces catalyseurs à sels chromeux sont très stables et ne perdent pas leur activité après leur emploi dans un procédé catalytique. On a constaté que le sel chromeux de zinc par exemple qui a été préparé comme il vient d'être décrit et qui a été lessivé à l'acide avant son emploi comme catalyseur ne contient pas de zinc additionnel soluble dans les acides après que ce sel chromeux de zinc a été employé comme catalyseur. Les catalyseurs de la présente invention ont de plus l'avantage de ne pas être altérés lorsqu'on les emploie à des températures élevées.

Comme il a été indiqué, les catalyseurs actifs formant l'objet de la présente invention sont des composés chromeux contenant le chrome à l'état trivalent. Cependant l'expression « composé chromeux », telle qu'elle est employée ici, ne se rapporte pas nécessairement à un composé de composition chimique définie, car le composé chromeux peut contenir des proportions largement différentes de ses constituants. Ainsi, on sait que les sels chromeux de zinc par exemple contiennent une proportion variable d'oxyde de zinc et cette proportion dépend du rapport entre le zinc et le chrome du composé ou du mélange de composés calciné ainsi que de la température et de la durée de la calcination. En tout cas, les sels chromeux contiennent le chrome à l'état trivalent.

Les catalyseurs à sels chromeux peuvent être préparés suivant beaucoup de procédés différents dans lesquels un composé ou mélange contenant le chrome à l'état hexavalent est réduit à haute température en un composé contenant le chrome à l'état trivalent. Voici quelques-uns des procédés généraux de préparation d'un catalyseur suivant la présente invention :

1° Chauffage prolongé au rouge de mélanges de chlorures métalliques ou autres sels

métalliques avec des chromates ou bichromates alcalins, le produit résultant étant lessivé dans l'eau et les acides dilués. 55

2° Au lieu des sels décrits dans le paragraphe précédent, on emploie les oxydes des métaux.

3° On cuit un chromate métallique et on traite le produit cuit avec de l'acide d'oxyde métallique non combiné avec l'oxyde de chrome. 60

4° Guisson au rouge des chromates doubles, tels que les sels doubles de chromates métalliques avec du chromate ou du bichromate d'ammonium. 65

On peut employer d'autres procédés convenables comprenant la réduction à haute température de chromates en sels chromeux.

La préparation de catalyseurs suivant le quatrième procédé est particulièrement avantageuse. En prenant comme exemple typique la préparation du sel chromeux de zinc, on peut préparer un corps de contact ayant une activité excellente pour la synthèse du méthanol en précipitant du chromate basique de zinc et d'ammonium de solutions de sels de zinc solubles et de chromate d'ammonium. Ce composé précipité est lavé et séché, et lorsqu'on le chauffe légèrement pour déclencher la réaction, il se décompose spontanément en dégageant assez de chaleur pour laisser un résidu incandescent formé d'une combinaison d'oxyde de zinc et de sesquioxyde de chrome. On se rend compte que la plus grande partie de l'oxyde de zinc est combinée avec l'oxyde de chrome du fait qu'environ un tiers seulement de l'oxyde de zinc peut être extrait au moyen d'acide acétique à cinq pour cent. Au lieu de sels d'ammonium, on peut employer des composés de bases organiques; ainsi la tétrapyridine au bichromate de zinc et la tétrapiline au bichromate de zinc sont des sels cristallins qui, lorsqu'ils sont chauffés, se comportent d'une façon analogue et forment des sels chromeux de zinc avantageux comme catalyseurs. 70 75 80 85 90 95

Les catalyseurs de la présente invention contiennent du sesquioxyde de chrome combiné avec des oxydes d'autres éléments, c'est-à-dire tels que les sels chromeux et contiennent pour être employés généralement dans tous les procédés catalytiques dans lesquels l'oxyde de chrome mélangé à d'autres

oxydes sert comme catalyseur. Les catalyseurs à sels chromeux conviennent par exemple dans la synthèse sous haute pression de composés organiques oxygénés tels que le méthanol et les alcools de poids moléculaires plus élevés en partant de mélanges d'hydrogène et d'oxydes de carbone. On peut aussi employer les catalyseurs à sels chromeux pour la réaction du gaz à l'eau dans laquelle l'oxyde de carbone et la vapeur d'eau sont transformés catalytiquement en anhydride carbonique et en hydrogène; on peut aussi employer les catalyseurs pour des déshydrogénations, telles que la transformation catalytique d'un alcool en aldéhyde.

On peut combiner beaucoup de corps différents avec l'oxyde de chrome trivalent pour former des sels chromeux convenant comme catalyseurs. On a déjà mentionné le zinc comme l'un des éléments basiques qui, combiné avec l'oxyde de chrome pour former du sel chromeux de zinc, est un catalyseur très précieux particulièrement lorsqu'on l'emploie pour la synthèse du méthanol. Au lieu du zinc, on peut combiner avec de l'oxyde de chrome l'un quelconque du groupe des éléments qui, soit sous forme de métal finement divisé, soit sous forme d'oxydes, constituent des catalyseurs actifs pour la synthèse du méthanol ou pour d'autres réactions de façon à former les sels chromeux correspondants. Ce groupe de métaux, qu'on désignera ci-après sous le nom de «groupe catalytique» comprend entre autres : le zinc, le cuivre, le cadmium, le magnésium, le manganèse, l'argent et le fer.

Dans les différentes réalisations de la présente invention, y compris les procédés divers de préparation des corps catalytiques à sels chromeux, on peut employer l'un quelconque des métaux de ce «groupe catalytique» comme l'élément le plus basique pour former le sel chromeux, ou, si on le veut, on peut employer plusieurs de ces métaux pour former des mélanges des sels chromeux voulus.

Afin de décrire plus complètement l'invention, quelques exemples spécifiques sont indiqués ci-après, la présente invention n'étant pas limitée, bien entendu, à ces exemples spécifiques.

*Exemple 1.* — Un corps de contact est préparé en chauffant du chromate basique de

zinc contenant 49,5 pour cent en poids de zinc et 25 pour cent de chrome pendant quatre heures dans l'air à une température de 800 à 900° C.; le produit est ensuite refroidi et lessivé dans de l'acide acétique à 10 % jusqu'à ce qu'on ne puisse plus enlever de zinc. Ce produit est ensuite lavé et séché. Le produit résultant contient environ 85 % de zinc et 39 % de chrome qui, calculés comme ZnO et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, équivalent à 100 %. Lorsqu'on place un litre d'un tel catalyseur dans un tube à revêtement de cuivre et résistant à la pression, il donne 950 centimètres cubes de produit brut de condensation contenant environ 80 % de méthanol par heure à environ 400° et sous une pression d'environ 300 atmosphères en partant d'un gaz formé d'environ 30 % d'oxyde de carbone et d'environ 60 % d'hydrogène, lorsque le mélange gazeux traverse le catalyseur au régime d'environ 10.000 litres par heure mesurés à la température et à la pression normales. Pour montrer l'amélioration résultant de l'application du procédé ci-dessus, le chromate de zinc basique avant d'être chauffé et lessivé à l'acide ne produit que 750 centimètres cubes de produit de condensation brut par heure dans les mêmes conditions.

*Exemple 2.* — On prépare du chromate basique de zinc et d'ammonium par précipitation à froid en mélangeant des solutions contenant des équivalents moléculaires de nitrate de zinc et de chromate d'ammonium. En chauffant légèrement pour déclencher la réaction, ce sel basique se décompose spontanément en dégageant une chaleur suffisante pour laisser un résidu incandescent. Lorsqu'on l'emploie comme corps de contact comme dans l'exemple 1, mais sans lessivage par des acides, ce produit donne par litre de catalyseur 1300 centimètres cubes de produit brut de condensation contenant environ 90 % de méthanol.

*Exemple 3.* — On prépare de la tétrapyridine au bichromate de zinc en ajoutant de la pyridine en excès à une solution bouillante de bichromate de zinc, lorsque le sel de pyridine cristallise. Lorsqu'on chauffe légèrement pour déclencher la réaction, le sel de pyridine se décompose spontanément en dégageant assez de chaleur pour laisser du sel chromeux de zinc comme masse incandescente. Sans lessi-

vage, ce produit donne 900 centimètres cubes par heure de produit brut de condensation contenant environ 90 % de méthanol par litre de catalyseur.

5 *Exemple 4.* — On prépare du chromate de manganèse et d'ammonium par précipitation en mélangeant des solutions contenant des équivalents moléculaires de nitrate de manganèse et de chromate d'ammonium. Ce sel  
10 double est chauffé jusqu'à son point de décomposition et on obtient un résidu qui, lorsqu'on l'emploie comme il est décrit dans l'exemple 1, produit par heure 800 centimètres cubes de produit brut de condensation conte-  
15 nant environ 50 % de méthanol et 25 % d'alcools de poids moléculaires plus élevés.

#### RÉSUMÉ.

La présente invention a pour objets :

20 A. Un procédé de préparation de catalyseurs pour la synthèse de composés organiques oxygénés remarquable notamment par les caractéristiques suivantes prises ensemble ou  
séparément :

1° Des mélanges ou composés contenant  
25 du chrome hexavalent et un ou plusieurs des métaux du « groupe catalytique » qui comprend le zinc, le cuivre, le cadmium, le magnésium, le manganèse, l'argent et le fer sont soumis à un chauffage au rouge pour former  
30 des sels chromeux contenant du chrome trivalent.

2° Le chauffage est effectué à une température qui n'est pas inférieure à 600° C. et  
35 qui est de préférence comprise entre 650° C. et 1000° C.

3° On chauffe à haute température un chromate ou un bichromate.

4° On emploie un chromate double.

5° On emploie un chromate de zinc ou un chromate double de zinc et d'ammonium. 40

6° Au lieu d'ammonium on emploie une base organique.

7° On chauffe le chromate double suffisamment pour déclencher la réaction et on permet  
45 à la réaction de se développer spontanément pour former le sel chromeux métallique voulu.

8° Le sel chromeux résultant est lessivé avec un acide dilué tel que l'acide acétique.

9° On forme un sel chromeux de l'un ou de plusieurs des métaux du « groupe cataly- 50  
tique ».

B. Des catalyseurs pour la synthèse de composés organiques oxygénés préparés suivant le procédé précédent.

C. Un procédé de réalisation d'une réaction catalytique, telle que la synthèse de composés organiques oxygénés, remarquable notamment par les caractéristiques suivantes :

1° Un mélange de gaz pouvant réagir entre eux est passé à une température et sous une  
60 pression convenables sur un catalyseur à sel chromeux ayant été préparé suivant le procédé précédent.

2° Le mélange de gaz comprend de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone pour former  
65 du méthanol.

Société : E. I. DU PONT DE NEMOURS AND C<sup>o</sup>.

Par procuration :

LAVOIX, MORSKIS et OSBERT.