

## MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

## DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

## BREVET D'INVENTION. 401

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 774.157

## Procédé de fabrication, par voie catalytique, de composés organiques oxygénés.

Société dite: COMMERCIAL SOLVENTS CORPORATION résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 5 juin 1934, à 16<sup>h</sup> 26<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 17 septembre 1934. — Publié le 3 décembre 1934.

(2 demandes de brevets déposées aux États-Unis d'Amérique les 9 et 19 juin 1933. —  
Déclaration du déposant.)

La présente invention a pour objet de nouveaux catalyseurs permettant la fabrication de composés organiques oxygénés et notamment d'alcools supérieurs par la réduction des oxydes du carbone; elle concerne également la préparation de ces catalyseurs. Ces catalyseurs s'apparentent aux catalyseurs d'hydrogénation constitués par des oxydes métalliques activés par des métaux alcalins.

On a, jusqu'à l'heure actuelle, proposé un grand nombre de catalyseurs de divers types pour la fabrication de composés organiques oxygénés et notamment pour la fabrication des alcools supérieurs par la réduction des oxydes du carbone. Ces catalyseurs comprenaient des mélanges d'oxydes métalliques dans lesquels prédominaient soit les oxydes acides, soit les oxydes basiques. Parmi les nombreux catalyseurs ainsi préparés, certains de ceux qui convenaient le mieux dérivait, pour ce qui concerne la fabrication des composés organiques oxygénés en général, d'un mélange d'oxydes métalliques, notamment d'oxydes de métaux des deuxième et sixième groupes de la classification périodique, avec en plus une petite quantité d'un composé alcalin; pour ce qui est plus spécialement de la fabrica-

tion d'alcools supérieurs, ils pouvaient dériver des métaux de ces deux groupes et contenir en plus une petite quantité d'une substance alcaline.

Cependant, même les meilleurs de ces catalyseurs n'étaient pas sans inconvénients: les premiers, par exemple, se présentaient physiquement dans un état défectueux, conduisaient à de faibles rendements, à une transformation peu importante, donnaient lieu à des dépôts de carbone, etc. De plus, lorsqu'on les utilisait, il était impossible de faire varier à volonté la proportion de composés oxygénés (par exemple d'alcools supérieurs) produits. Dans certains cas une modification de la quantité de gaz passant par unité de temps avait pour résultat, d'après les constatations effectuées, de déterminer un léger changement, dans le produit, des quantités relatives d'alcools supérieurs et de méthanol, mais aucun contrôle précis n'était assuré et les inconvénients des modifications importantes de la quantité de gaz à faire passer par unité de temps pour exercer un réglage primaient incontestablement l'avantage que l'on pouvait retirer en ce qui concerne les proportions entre les constituants du produit final. De même les meilleurs des catalyseurs signalés ci-dessus

Prix du fascicule : 5 francs.

comme convenant spécialement à la préparation d'alcools supérieurs offraient des inconvénients; par exemple ils conduisaient à un faible rendement, à une transformation

peu importante ou à l'obtention d'un produit à basse teneur en alcools supérieurs.

Or, la société demanderesse a trouvé que des catalyseurs d'un nouveau type écartaient les inconvénients rencontrés jusqu'ici. Ces catalyseurs se sont révélés dans la préparation de composés organiques oxygénés en général, comme conduisant à de hauts rendements et à des transformations élevées et comme permettant un réglage relativement précis de la composition du produit par simple modification de la température de réaction. L'amélioration apportée aux compositions catalytiques et conduisant aux avantages signalés provient simplement de l'utilisation d'un sel d'un acide organique comme agent d'activation dérivé d'un métal alcalin. Il est alors clair que cette amélioration a un large champ d'application et peut être opérée avec n'importe lequel des catalyseurs d'hydrogénation connus à oxyde métallique activé par métaux alcalins. Les divers avantages de ces catalyseurs améliorés ressortiront de la description qui va suivre et des exemples.

Les sels alcalins qui conviennent à la préparation des nouveaux catalyseurs sont les sels d'acides organiques qui, par pyrogénéation, donnent des carbonates alcalins et principalement les sels alcalins des acides aliphatiques. Comme sels appropriés, on peut mentionner, sans que cette énumération soit limitative, l'acétate de potassium, l'acétate de rubidium, le propionate de potassium, le propionate de césium, le butyrate de potassium, le butyrate de sodium, l'oxalate de potassium, etc. La proportion de ces sels, lorsqu'ils sont utilisés à la préparation des catalyseurs, peut être modifiée conformément aux enseignements de la pratique antérieure à cet égard. Par exemple, on peut substituer ces sels en proportions équimoléculaires, aux sels d'acides inorganiques des catalyseurs déjà connus.

Comme on l'a dit plus haut, les sels d'acides organiques préconisés ici peuvent être utilisés avec l'un quelconque des catalyseurs connus à oxyde métallique activé par

métaux alcalins; de même on peut avoir recours à des procédés connus de préparation de ces catalyseurs. Cependant, en règle générale, il est préférable d'utiliser les sels d'acides organiques avec des catalyseurs préparés à partir d'oxydes de métaux des deuxième et sixième groupes de la classification périodique et surtout de catalyseurs à l'oxyde de chrome. Comme exemples de tels catalyseurs, on peut mentionner les catalyseurs préparés à partir des oxydes du chrome, du chrome et du zinc, du chrome et du magnésium, du chrome, du zinc et du baryum, etc. La proportion des éléments constitutifs de ces catalyseurs peut varier entre des limites relativement éloignées, conformément à la pratique antérieure. C'est ainsi qu'on bien les oxydes acides, ou bien les oxydes basiques peuvent prédominer dans le produit fini, suivant les caractéristiques désirées.

Lorsqu'on met en pratique l'invention, on peut incorporer les sels d'acides organiques au mélange catalytique d'après l'un quelconque des procédés connus. Cependant, en général, il vaut mieux ajouter le sel en solution aux oxydes métalliques fraîchement précipités. Lorsqu'on opère ainsi, on peut précipiter les oxydes d'une solution de sels solubles correspondants par de l'ammoniaque ou en suivant tout autre mode opératoire. On peut ensuite recueillir le précipité par filtration ou le séparer de la liqueur surnageante par décantation et le laver de la manière usuelle. Ensuite on mélange le sel alcalin, en solution suffisamment diluée pour que la répartition soit parfaite, ou bien on l'incorpore par pétrissage à la masse résultant de la filtration, on sèche le catalyseur obtenu et on le fait griller de la manière habituelle.

Le principe théorique sur lequel repose l'invention, n'est pas complètement élucidé. Il se peut que lors de la décomposition du sel organique sous l'influence de la chaleur, au cours du grillage du catalyseur, il s'établisse une structure superficielle différente de celle que l'on obtient en utilisant les sels alcalins d'acides inorganiques comme agents d'activation. Cependant, il est évident que l'invention ne doit subir aucune limitation par suite d'une théorie particulière de la

quelle elle peut dériver.

Les exemples 1 à 4 donnés plus loin feront bien comprendre de quelle manière l'invention peut être mise en pratique.

- 5 L'invention englobe également un nouveau procédé de préparation de catalyseurs convenant plus spécialement à la fabrication des alcools supérieurs. Ces catalyseurs, lorsqu'on les utilise dans les procédés connus  
10 de préparation d'alcools supérieurs, se révèlent comme apportant des améliorations marquées à la fois au point de vue de la transformation et au point de vue de la teneur du produit final en alcools supérieurs.
- 15 Le procédé objet de l'invention consiste essentiellement à précipiter le mélange désiré d'oxydes métalliques à partir d'une solution de sels solubles correspondants au moyen d'un carbonate alcalin, à laver le  
20 précipité résultant, à sécher et à griller de la manière usuelle. Les divers avantages de cette manière de faire ressortiront de la description qui va suivre et des exemples 5 à 8 donnés ci-après.
- 25 Pour cette partie de l'invention, on peut utiliser des catalyseurs préparés à partir de composés de métaux des deuxième et sixième groupes de la classification périodique et principalement des catalyseurs au chrome,  
30 par exemple au zinc et au chrome, au magnésium et au chrome, au zinc, au chrome et au baryum, etc. Là encore, la proportion des éléments constitutifs des catalyseurs peut varier entre des limites relativement  
35 éloignées, en accord avec la pratique antérieure. C'est ainsi que, suivant les caractéristiques désirées, ou bien les oxydes acides ou bien les oxydes basiques peuvent prédominer dans le catalyseur final.
- 40 Dans la mise en pratique de cette partie de l'invention, on commence par amener en solution, sous la forme de sels solubles, par exemple d'azotates, de sulfates, de chlorures, etc., les métaux qui apparaîtront à l'état  
45 d'oxydes dans le catalyseur final. Il peut se révéler que la nature du sel choisi exerce une influence plus ou moins marquée sur le produit définitif par suite de l'adsorption des sels au cours de la précipitation, etc. Aussi, dans la plupart des cas, il est  
50 recommandable de former la solution à partir des azotates des métaux désirés. La con-

centration de cette solution n'est pas d'importance capitale, mais, puisque ladite solution doit servir à la production de précipités plus ou moins flocculents, on doit  
55 maintenir la concentration dans une gamme compatible avec une facilité de manipulation. En général, il est préférable de préparer la solution sous une concentration de  
60 5 à 10 % en poids mais des concentrations notablement plus élevées ou plus basses se révéleront satisfaisantes elles aussi.

A la solution préparée comme il vient d'être dit, on ajoute ensuite un carbonate  
65 alcalin en léger excès par rapport à la quantité requise théoriquement pour la précipitation des corps en solution. L'un quelconque des carbonates alcalins par exemple un carbonate du sodium, du potassium, du  
70 lithium, etc., peut être utilisé à cet effet mais en règle générale on accorde la préférence au carbonate de potassium. Le carbonate doit, de préférence, être ajouté en solution et cela lentement, avec agitation  
75 constante. Au lieu d'utiliser simplement un carbonate alcalin pour la précipitation, on peut se servir d'un mélange d'un carbonate alcalin et d'une base telle que l'ammoniaque et arriver à un résultat satisfaisant. On sépare  
80 alors le précipité de la liqueur surnageante, de la façon habituelle, par exemple par filtration, décantation ou l'équivalent. Ensuite on peut sécher le précipité mais il est préférable de le laver d'abord pour éliminer le gros des substances solubles.

La nature du catalyseur obtenu peut se révéler comme dépendant, dans une certaine mesure, de l'importance du lavage à ce  
90 stade, par suite de l'influence de ce lavage sur la concentration, des sels solubles dans le produit final. Toutefois, ce point n'est pas capital et l'on peut faire varier notablement l'importance du lavage sans que le catalyseur s'en trouve fâcheusement affecté. En  
95 général, il n'est pas recommandé de laver jusqu'au point de peptisation, c'est-à-dire au point où toutes les électrolytes ont été éliminés. Il peut se révéler avantageux de faire varier l'importance du lavage d'après  
100 la nature de la solution servant à la précipitation. Par exemple si l'on utilise un mélange d'ammoniaque et d'un carbonate alcalin, il peut être intéressant de laver le

précipité résultant moins que si l'on utilisait le carbonate seul comme agent de précipitation. Dans le premier cas, l'ammoniaque éventuellement présente est expulsée au cours du grillage et tout le métal alcalin ajouté au cours de la précipitation peut être nécessaire pour communiquer au catalyseur final les propriétés désirées. Dans le second cas, par contre, il peut y avoir du métal alcalin en excès notable par rapport à la quantité nécessaire de sorte qu'un lavage à fond du précipité n'a aucun effet fâcheux sur le produit définitif. Une fois le précipité lavé, on peut le sécher et le griller de la manière habituelle.

Là encore, le principe théorique sur lequel repose cette partie de l'invention n'est pas complètement élucidé. Il se peut que, quand on utilise un sel alcalin pour la précipitation au lieu de l'ajouter au précipité comme on le faisait jusqu'ici, une certaine quantité de ce sel ou des sels alcalins correspondant aux sels de métaux lourds de la solution primitive, soient absorbés sur le précipité et déterminent ainsi une structure superficielle d'un nouveau genre pour le catalyseur final. Cependant, il doit être entendu que l'invention n'est limitée en aucune façon par la théorie particulière sur laquelle elle pourrait reposer.

On trouvera ci-après les exemples annoncés plus haut.

*Exemple 1.* — On dissout dans 10 litres d'eau un mélange renfermant 200 grammes d'azotate de zinc  $[(NO^2)^2Zn, 6 H^2O]$  et 100 grammes d'azotate de chrome (contenant 29,5 % de chrome), on porte à 80°, on précipite par de l'ammoniaque, on lave par décantation le précipité obtenu et l'on filtre. Ensuite, on incorpore à la masse recueillie sur le filtre une solution de 7,5 grammes d'acétate de potassium dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau et on sèche le mélange résultant à 110°. On fait griller la masse obtenue à 300-350° dans une atmosphère gazeuse renfermant 40 % de CO et 60 % d'H<sup>2</sup>.

*Exemple 2.* — On dissout dans 10 litres d'eau un mélange renfermant 400 grammes d'azotate de zinc  $[(NO^2)^2Zn, 6 H^2O]$  et 300 grammes d'azotate de chrome (29,5 % de chrome); on chauffe à 80°, on précipite

par de l'ammoniaque, on lave par décantation le précipité obtenu et l'on filtre. On incorpore alors au produit recueilli sur le filtre une solution de 20 grammes d'acétate de potassium dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau et l'on sèche le mélange à 110°. On fait griller la masse résultante à 300-350° dans un mélange gazeux composé de 40 % de CO et 60 % de H<sup>2</sup>.

*Exemple 3.* — On prépare un catalyseur comme à l'exemple 2, avec cette différence qu'on ajoute 30 grammes de chlorure de zinc à la masse filtrée pour améliorer la résistance mécanique du catalyseur résultant.

*Exemple 4.* — On précipite par de l'ammoniaque une solution contenant 300 grammes d'azotate de chrome (à 29,5 % de chrome). On lave le précipité par décantation, on le filtre et on incorpore, par mélange, à la masse résultant de la filtration une solution de 30 grammes d'acétate de potassium dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau. On sèche le tout et on le fait griller comme il a été indiqué dans les exemples précédents.

*Exemple 5.* — On dissout dans 8 litres d'eau distillée à 50°, les sels indiqués ci-dessous :

295 grammes de  $(NO^2)^2Zn, 6 H^2O$ , soit 1 molécule;  
200 grammes de  $(NO^2)^2Cr \times H^2O$  (à 18 % de Cr), soit 0,7 molécule;  
100 grammes de  $(NO^2)^2Ba$ , soit 0,38 molécule.

On prépare une seconde solution en dissolvant 340 grammes de  $CO^2K^2$  dans 4 litres d'eau à 50°. On verse cette seconde solution dans la première en agitant celle-ci constamment. On lave le précipité par décantation, on filtre, on sèche pendant 24 heures à 110° et finalement on fait griller pendant 20 heures à 300° dans un mélange gazeux composé de 40 % de CO et de 60 % de H<sup>2</sup>.

*Exemple 6.* — On dissout dans 8 litres d'eau distillée à 50°, les sels indiqués ci-après :

295 grammes de  $(NO^2)^2Zn, 6 H^2O$ ;  
50 grammes de  $(NO^2)^2Cr \times H^2O$  (à 18 % de Cr);  
50 grammes de  $(NO^2)^2Ba$ .

A cette solution on ajoute, tout en agitant,

une seconde solution résultant de l'addition de 220 grammes de  $\text{CO}^2\text{K}^2$  à 4 litres d'eau distillée à  $50^\circ$ . On lave par décantation le précipité résultant et on le filtre. On sèche ensuite le précipité pendant 24 heures à  $110^\circ$  et on fait griller le mélange pendant 20 heures à  $300^\circ$  dans un mélange de 40 % de CO et de 60 % de  $\text{H}^2$ .

*Exemple 7.* — On dissout dans 8 litres d'eau distillée à  $50^\circ$ , les sels indiqués ci-après :

295 grammes de  $(\text{NO}^3)^2\text{Zn}$ , 6  $\text{H}^2\text{O}$ ;

200 grammes de  $(\text{NO}^3)^3\text{Cr} \times \text{H}^2\text{O}$  (à 18 % de Cr);

50 grammes de  $\text{NO}^3\text{Ag}$ .

On prépare une seconde solution en ajoutant 100  $\text{cm}^3$  d'ammoniaque concentrée (14 N) et 300 grammes de  $\text{CO}^2\text{K}^2$  à 4 litres d'eau à  $50^\circ$ . On ajoute la seconde solution à la première en agitant constamment. On lave par décantation le précipité résultant et on le filtre. On sèche ensuite le précipité pendant 24 heures à  $110^\circ$  et on le fait griller pendant 20 heures à  $300^\circ$  dans un mélange gazeux de 40 % de CO et de 60 % de  $\text{H}^2$ .

*Exemple 8.* — On dissout dans 8 litres d'eau distillée à  $50^\circ$ , les sels indiqués ci-après :

295 grammes de  $(\text{NO}^3)^2\text{Zn}$ , 6  $\text{H}^2\text{O}$ ;

200 grammes de  $(\text{NO}^3)^3\text{Cr} \times \text{H}^2\text{O}$  (à 18 % de Cr);

100 grammes de  $\text{NO}^3\text{Ag}$ ;

100 grammes de  $(\text{NO}^3)^2\text{UO}^2$ , 6  $\text{H}^2\text{O}$ .

On prépare cette seconde solution en dissolvant 200  $\text{cm}^3$  d'ammoniaque (14 N) et 300 grammes de  $\text{CO}^2\text{K}^2$  dans 4 litres d'eau distillée à  $50^\circ$ . On ajoute la seconde solution à la première tout en agitant. On lave par décantation le précipité résultant et on le filtre. On sèche ensuite le précipité pendant 24 heures à  $110^\circ$  et on le fait griller pendant 20 heures à  $300^\circ$  dans un mélange de 40 % de CO et de 60 % de  $\text{H}^2$ .

Les catalyseurs préparés comme il a été décrit ci-dessus peuvent être utilisés de la manière usuelle à la fabrication, à partir des oxydes du carbone et d'hydrogène, de composés organiques en général et d'alcools supérieurs en particulier suivant qu'il s'agit du corps du type décrit dans les exemples 1 à 4 ou des corps du type décrit dans les exemples 5 à 8. On peut appliquer les

conditions usuelles de température, de pression, de débit par unité de temps, etc., qui intervenaient dans l'emploi des catalyseurs connus et similaires à ceux de la présente invention. Par exemple, des températures de  $250$  à  $650^\circ$ , des pressions excédant  $140 \text{ kg./cm}^2$ , des débits par unité de temps allant de  $10.000$  à  $100.000$  et des proportions entre CO et  $\text{H}^2$  allant de  $1/4$  à  $4/1$ , dans le cas des catalyseurs pour composés organiques oxygénés en général, et des conditions identiques sauf pour les températures qui se rangent de  $400$  à  $500^\circ$  dans le cas des catalyseurs pour alcools supérieurs se sont révélés tout à fait satisfaisants. Toutefois, en règle générale, il est préférable de choisir des températures de  $350$  à  $450^\circ$  dans le premier cas et de  $400$  à  $450^\circ$  dans le second cas, des pressions de  $210$  à  $280 \text{ kg./cm}^2$  et des débits par unité de temps de  $10.000$  à  $40.000 \text{ cm}^3$  de gaz par  $\text{cm}^3$  de catalyseur et par heure (calculés dans les conditions normales), dans le premier cas et de  $30.000$  à  $70.000 \text{ cm}^3$  dans le deuxième cas. Les tableaux 1 et 2 donnés dans les dessins annexés montrent les résultats obtenus dans les diverses conditions quand on se sert des catalyseurs mentionnés dans les exemples précités.

On voit immédiatement, d'après le tableau 1, que l'on peut faire varier les proportions des constituants du produit dans une gamme relativement étendue par le simple expédient d'une modification de la température de réaction. Ceci est particulièrement évident dans le cas de l'exemple 2 où un changement de  $100^\circ$  dans la température de réaction détermine une augmentation de la teneur du produit en méthanol de 50 %. La température particulière à choisir pour l'obtention de toute proportion désirée des constituants dans le produit final dépend, bien entendu, des catalyseurs spéciaux employés mais tout spécialiste peut établir rapidement les caractéristiques de température du catalyseur en deux ou trois passes préliminaires à différentes températures. Cependant, d'une manière générale, on peut dire que les basses températures favorisent la production de méthanol et les hautes températures la production d'alcools supérieurs. Ainsi des températures de  $300$

à 375°, si l'on désire une forte proportion de méthanol, et des températures de 375 à 450°, si l'on veut plus d'alcools supérieurs, sont d'ordinaire satisfaisantes.

5 Le tableau 2 montre de même que, dans tous les cas, on obtient un bon taux de transformation et des proportions élevées d'alcools supérieurs dans les produits. Les avantages de ce type de catalyseur ressortent du fait qu'un catalyseur préparé d'après l'exemple 5, sauf que l'agent de précipitation renferme seulement 70 grammes de carbonate de potassium et le reste d'ammoniaque, ne fournit que 12 cm<sup>3</sup> de condensat par heure et par 10 cm<sup>2</sup> de catalyseur. Ce condensat ne renferme que 60 % d'alcools dont 70 % comprennent de l'alcool méthylique. De même, un catalyseur similaire que l'on précipite par de l'ammoniaque seule, le carbonate étant ajouté au précipité par pétrissage, ne donne que 7,8 cm<sup>3</sup> de condensat par heure et par 10 cm<sup>2</sup> de catalyseur, une grande partie de ce condensat comprenant de l'eau et de l'alcool méthylique.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux catalyseurs spéciaux ou aux conditions opératoires particulières qui ont été spécifiés ci-dessus. Bien qu'il soit préférable, dans la préparation de catalyseurs destinés à la fabrication de composés oxygénés en général, d'utiliser les sels d'acides organiques avec des mélanges contenant de l'oxyde de chrome, on peut se servir de ces sels comme agents d'activation dans l'un quelconque des catalyseurs connus à oxydes métalliques activés par des métaux alcalins. Comme autres exemples de tels catalyseurs, on peut citer les catalyseurs au chrome et au baryum, au zinc et à l'uranium, au chrome et au magnésium et des catalyseurs similaires. De même, comme on l'a dit précédemment, on peut utiliser des sels de métaux alcalins autres que le potassium et l'on peut se servir du sel de n'importe quel acide organique si ce sel donne, par décomposition pyrogénée, un carbonate alcalin. De même encore, on peut recourir à d'autres modes de préparation des catalyseurs du moment qu'avant le grillage on mélange parfaitement le sel d'acide organique aux autres ingrédients du catalyseur.

Bien que, pour la fabrication d'alcools supérieurs, il soit préférable d'utiliser des catalyseurs au chrome et notamment au chrome et au zinc, l'invention s'applique à la préparation de divers autres catalyseurs renfermant des oxydes de métaux des second et sixième groupes de la classification périodique, par exemple des catalyseurs au chrome et au baryum, au zinc et à l'uranium, au chrome et au magnésium, etc., comme il vient d'être dit. De même ainsi qu'on l'a déjà mentionné on peut utiliser des carbonates alcalins autres que le carbonate de potassium et faire varier entre des limites éloignées la proportion d'un tel carbonate présent dans la solution totale de précipitation.

Il va de soi que l'on peut apporter aux formes de réalisation décrites diverses modifications de détail sans sortir pour cela du cadre de l'invention.

#### RÉSUMÉ.

La présente invention a pour objet :

1° Un catalyseur convenant à la fabrication de composés organiques oxygénés à partir d'oxydes du carbone et d'hydrogène et appartenant à la catégorie des catalyseurs d'hydrogénation à oxydes métalliques activés par métaux alcalins, catalyseur dans lequel l'agent d'activation comprend essentiellement un sel alcalin d'un acide organique capable de donner un carbonate alcalin par pyrogénéation.

2° Des formes de réalisation du catalyseur spécifié sous 1°, présentant les particularités suivantes pouvant être prises séparément ou en combinaison :

a. L'acide organique est un acide aliphatique;

b. L'acide aliphatique est l'acide acétique;

c. Les oxydes métalliques activés par le sel alcalin comprennent un mélange d'oxydes de métaux des deuxième et sixième groupes de la classification périodique;

d. Le catalyseur renferme de l'oxyde de chrome et un oxyde d'un métal du deuxième groupe ou du sixième groupe de la classification périodique;

e. Le mélange d'oxydes comprend de l'oxyde de zinc et de l'oxyde de chrome;

f. Comme oxyde le catalyseur renferme

simplement de l'oxyde de chrome.

3° Un procédé de fabrication de composés organiques oxygénés à partir d'oxydes du carbone et d'hydrogène, procédé dans lequel on fait passer sur le catalyseur spécifié sous 1° ou 2° un mélange gazeux renfermant des oxydes de carbone et de l'hydrogène, à des températures de 250 à 650°, sous une pression supérieure à 140 kg./cm<sup>2</sup> et avec des débits de 10.000 à 100.000 cm<sup>3</sup> par cm<sup>2</sup> de catalyseur et par heure.

4° Des modes d'exécution du procédé spécifié sous 3°, présentant les particularités suivantes pouvant être prises séparément ou en combinaison :

a. On travaille à des températures de 300 à 450°;

b. On utilise des pressions de 210 à 280 kg./cm<sup>2</sup>;

c. On choisit des débits de 10.000 cm<sup>3</sup> à 40.000 cm<sup>3</sup> par cm<sup>2</sup> de catalyseur et par heure;

d. Pour obtenir principalement des alcools supérieurs et du méthanol, on part d'un mélange renfermant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène et on maintient la température de réaction à environ 375-450°.

5° Un procédé de préparation de catalyseurs convenant à la fabrication de composés organiques oxygénés et notamment d'alcools supérieurs à partir d'oxydes du carbone et d'hydrogène, procédé qui consiste à précipiter d'une solution de sels solubles correspondants un mélange d'oxydes de métaux des deuxième et sixième groupes de la classification périodique par addition d'un carbonate alcalin, à sécher le précipité et à le faire griller dans une atmosphère réductrice.

6° Des modes d'exécution du procédé spé-

cifié sous 5°, présentant les particularités suivantes pouvant être prises séparément ou en combinaison :

a. Les oxydes précipités comprennent l'oxyde de chrome et l'oxyde d'un métal du deuxième ou sixième groupes de la classification périodique;

b. Le mélange d'oxydes comprend de l'oxyde de zinc et de l'oxyde de chrome;

c. Le mélange d'oxydes comprend de l'oxyde de zinc, de l'oxyde de chrome et de la baryte et l'on part d'une solution d'azotates renfermant à peu près 1 molécule d'azotate de zinc pour 0,7 molécule d'azotate de chrome et 0,4 molécule d'azotate de baryum, on précipite par addition d'un excès de carbonate de potassium, on lave le précipité, on le sèche et on le fait griller dans une atmosphère réductrice;

d. On exécute la précipitation par addition d'une substance alcaline renfermant un carbonate alcalin.

7° Les catalyseurs préparés par le procédé spécifié sous 5° ou 6°, ces catalyseurs comprenant essentiellement un mélange d'oxydes de métaux des second et sixième groupes de la classification périodique et un carbonate alcalin retenu sur ce mélange par adsorption.

8° Un procédé tel que spécifié sous 3° ou 4° dans lequel on fait passer le mélange gazeux sur les catalyseurs spécifiés sous 7° à des températures variant entre 400 et 450° à des pressions variant entre 210 et 280 kg./cm<sup>2</sup> et sous des débits allant de 30.000 à 70.000 cm<sup>3</sup>.

Société dite :

COMMERCIAL SOLVENTS CORPORATION.

Par procuration :

ARMENGAUD jeune.

Tableau 3

Ex N°	Composition en gaz % de CO <sub>2</sub> % de H <sub>2</sub>	Température	Pressions kg/cm <sup>2</sup>	Débit par unité de temps (20-3)	Eau	Analyse du condensat Volume %			
						Alcools	Méthanol	Fraction passant à 100-130°	Fraction passant au dessus de 130°
1	40 60	475°	245	9	24.9	75.1	52.5	33.5	14.0
1	40 60	430	245	15	9.1	90.9	59.1	30.5	10.4
2	40 60	405	245	30	13.3	86.7	61.4	26.7	11.9
2	40 60	380	245	30	11.4	88.6	71.8	18.2	10.0
2	40 60	305	245	30	3.1	96.9	93.7	6.3	0.0
3	40 60	435	245	40	7.1	92.9	72.9	21.3	5.8
3	40 60	335	245	40	2.1	97.9	95.4	4.6	0.0
4	40 60	435	245	45	18.5	81.5	56.5	20.4	17.1



N° 774.157

Société dite :  
Commercial Solvents Corporation

Tableau I

Catalyseur (Ex. N°)	Composition du gaz		Températures	Pressions kg /cm <sup>2</sup>	Débit par unité de temps (x 10 <sup>-3</sup> )	Eau
	% de CO	% de H <sub>2</sub>				
1	40	60	475°	245	9	24.9
1	40	60	430	245	15	9.1
2	40	60	405	245	30	13.3
2	40	60	380	245	30	11.4
2	40	60	305	245	30	3.1
3	40	60	435	245	40	7.1
3	40	60	335	245	40	2.1
4	40	60	435	245	15	18.5

ite :  
s Corporation

2 planches. — Pl. I

*Analyse du condensat  
Volume %*

<i>Eau</i>	<i>Alcools</i>	<i>Analyse des Alcools</i>		
		<i>Méthanol</i>	<i>Fraction passant à 100-130°</i>	<i>Fraction passant au dessus de 130°</i>
24.9	75.1	52.5	33.5	14.0
9.1	90.9	59.1	30.5	10.4
13.3	86.7	61.4	26.7	11.9
11.4	88.6	71.8	18.2	10.0
3.1	96.9	53.7	6.3	0.0
7.1	92.9	72.9	21.3	5.8
2.1	97.9	95.4	4.6	0.0
18.5	81.5	56.5	26.4	17.1

Société dite :

Commercial Solvents Corporation

N° 774.187

Tableau 2

Echantillon (Ex. N°)	Composition du gaz		Température °C	Débit par unité de temps (cc. 10 <sup>-3</sup> )	Cm <sup>3</sup> de condensat après 10 heures et 10 <sup>-3</sup> cm <sup>3</sup> de catalyseur	Eau	Alcools	Analyse du condensat Volume %			
	% de CO	% de H <sub>2</sub>						Méthyle et éthyle	Ec. isopropy- lique	Iso- butyle et hexyle	Iso- amyl et hexyle
5	62,4	55,6	425	50	18,7	16	84	35	17	28,7	11,0
6	38,4	58,2	450	30	14,4	30,5	79,5	55,0	21,2	17,2	6,5
7	40,2	55,2	450	30	15,0	12	88	47,5	13,8	22,4	5,5
8	40,2	55,2	450	30	14,9	17	83	40,0	22,5	20,5	10,0

\* Alcools supérieurs à l'alcool isopropylique non déshydratisés

Catalyseur (Ex. N°)	Composition du gaz		Température	Débit par unité de temps ( $\times 10^{-3}$ )
	% de CO	% de H <sub>2</sub>		
5	42,4	55,6	425	50
6	38,4	58,2	450	30
7	40,2	55,2	450	30
8	40,2	55,2	450	30
* Alcools supérieurs à				

Tableau 2

Analyse du condensat Volume %							
Débit par unité de temps ( $\times 10^{-3}$ )	Cm <sup>3</sup> de condensat n. heure et $\times 10^{cm^3}$ de catalyseur	Eau	Alcools	Analyse des Alcools			
				Méthylique	Ethylique et isopropy- lique	Iso- butylique	Iso- amylique et Iso- hexylique *
50	13,3	16	84	35	17	28,7	11,0
30	14,4	20,5	79,5	55,9	21,3	17,2	6,5
30	15,0	12.	88	47,5	13,8	22,4	5,5
30	14,9	17	83	40,0	22,5	20,5	10,0

urs à l'alcool isohexylique non déterminés