

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. XIV. — Cl. 1.

N° 617.433

524

Perfectionnements à la production de composés organiques.

M. HENRY DREYFUS résidant en Angleterre.

Demandé le 11 juin 1926, à 15^h 57^m, à Paris.

Délivré le 20 novembre 1926. — Publié le 19 février 1927.

(Demande de brevet déposée en Angleterre le 1^{er} juillet 1925. — Déclaration du déposant.)

Cette invention concerne plus particulière-
ment la production de composés organiques,
spécialement de l'alcool méthylique, de la
formaldéhyde, du cétène, de l'acide acétique,
5 de l'acétone et d'autres composés aliphatiques
oxygénés, en partant de mélanges d'oxyde de
carbone et d'hydrogène ou de gaz industriels,
ou autres, ou de mélanges gazeux les conte-
nant. Elle est aussi applicable à la production
10 d'autres composés aliphatiques ou cycliques
tels que des hydrocarbures liquides, des alcools
supérieurs, des acides et des cétones ou des
mélanges contenant certains de ces composés
ou tous, en partant des dits gaz ou mélanges
15 gazeux.

L'historique relative aux réactions appli-
quées pour combiner chimiquement l'oxyde
de carbone et l'hydrogène dans les mélanges
ou gaz les contenant montre, spécialement
20 par les recherches importantes de Sabatier et
de Sandreus, qu'il est en principe possible,
avec l'application de nickel et de catalyseurs
à action similaire tels que le fer ou le cobalt,
de produire du méthane quantitativement;
25 mais, malgré les nombreuses tentatives effec-
tuées à diverses époques, on n'a pas pu obtenir
de l'alcool méthylique ou d'autres dérivés ali-
phatiques ou cycliques par une telle combi-
naison chimique.

30 Un progrès a été effectué à cet égard en
1913-1914 (brevet anglais n° 20.488 du

10 septembre 1913 de la Société Badische
Anilin und Soda Fabrik) lorsqu'on proposa
de chauffer des mélanges composés de ou
contenant de l'oxyde de carbone et des quan- 35
tités réduites d'hydrogène sous une pression
élevée en présence de certains catalyseurs (ou
de mélange de catalyseurs) tels que le cérium,
le chrome, le cobalt, le manganèse, le mo-
lybdène, l'osmium, le palladium, le titane, 40
le zinc ou des oxydes ou autres composés de
ces métaux, avec ou sans l'addition d'un com-
posé basique tel que, par exemple, un hydrate
alcalin. Ce procédé supprimait ou diminuait
plus ou moins la formation de méthane, en 45
tant que les catalyseurs proposés n'étaient pas
le nickel ou des catalyseurs analogues favori-
sant la formation du méthane, et donnait des
produits composés de mélanges d'un grand
nombre de composés aliphatiques ou cycliques 50
tels que des hydrocarbures liquides et gazeux
(saturés et non saturés), des alcools, des
aldéhydes, des cétones et des acides. Tous ces
corps étaient évidemment produits en quan-
tités relativement faibles, et ceci enlevait au 55
procédé tout caractère industriel en raison de
la difficulté de séparer et d'obtenir les diffé-
rents produits.

Les réactions de la combinaison chimique
de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène dans 60
des mélanges ou gaz les contenant ont été
développées récemment pour produire l'alcool

Prix du fascicule : 5 francs.

méthylque, les alcools aliphatiques supérieurs ou d'autres composés aliphatiques oxygénés, et même des hydrocarbures supérieurs en chauffant les gaz sous une pression élevée dans
 5 des conditions modifiées ou choisies eu égard aux choix des catalyseurs, aux proportions relatives des deux gaz, à la température, etc., le but principal étant d'obtenir une production beaucoup plus grande de ces divers pro-
 10 duits utiles.

Ainsi, par exemple, dans le brevet anglais n° 227.147 du 28 août 1923, on a proposé de fabriquer l'alcool méthylque ou d'autres composés organiques oxygénés en faisant passer
 15 un mélange composé ou contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène (ce dernier préférablement en excès volumétrique) à une température et une pression élevées et de préférence à l'abri de composés volatils de fer
 20 et de nickel, sur une masse de contact contenant, à l'état de mélange intime, au moins deux oxydes de métaux appartenant à des groupes différents du système périodique (par exemple les oxydes de zinc et de chrome, de
 25 zinc et d'uranium, de zinc et de vanadium, de zinc et de tungstène, de magnésium et de molybdène, ou de cérium et de manganèse) et avec l'oxyde le plus basique en quantité prépondérante, ces oxydes métalliques n'étant
 30 pas réductibles par l'hydrogène, l'oxyde de carbone ou des mélanges de ces gaz sous des pressions ordinaires ou élevées, à des températures pouvant s'élever jusqu'à 550° C.

En outre, suivant un autre brevet anglais
 35 n° 229.714 du 23 août 1923, il a été proposé de fabriquer l'alcool méthylque ou d'autres composés organiques oxygénés en faisant réagir l'oxyde de carbone avec l'hydrogène (ce dernier en excès volumétrique) à une pression et
 40 une température élevées, sous l'influence de catalyseurs qui contiennent des oxydes métalliques non réductibles (c'est-à-dire non réductibles par l'hydrogène, l'oxyde de carbone ou les mélanges de ces gaz, sous une pression
 45 ordinaire ou élevée, à des températures pouvant s'élever jusqu'à 550° C) ou des composés de tels oxydes, et qui sont complètement ou sensiblement exempts de fer, de nickel ou de cobalt, ces oxydes métalliques étant associés,
 50 ou non, à un métal autre que le fer, le nickel et le cobalt. De nombreux exemples de catalyseurs ou de mélanges catalytiques pouvant être

employés sont indiqués dans ce brevet, à savoir les oxydes, hydrates ou carbonates des
 55 métaux alcalins, des métaux alcalino-terreux ou des métaux de terres rares, comprenant l'aluminium, le glucinium, le zirconium, le thorium, le cérium et d'autres métaux de terres rares, ou des mélanges ou composés de magnésie, alumine, etc., avec les oxydes de
 60 plomb, de bismuth, de thallium, de zinc, de cadmium, de cuivre, d'étain, d'antimoine, de silicium, de bore ou de titane.

De même, dans un autre brevet anglais n° 229.715 du 23 août 1923, on a proposé
 65 de produire de l'alcool méthylque ou des produits composés en substance d'alcool méthylque en réduisant catalytiquement l'oxyde de carbone avec l'hydrogène à une température et une pression élevées, par l'application de
 70 masses de contact contenant, en addition à un ou plusieurs des éléments suivants : cuivre, argent, or, zinc, cadmium et plomb, du titane, du vanadium, du chrome, du manganèse et d'autres éléments alliés, à savoir le zirconium,
 75 le cérium, le thorium, le niobium, le tantale, le molybdène, le tungstène, l'uranium ou le bore, ou plusieurs de ces éléments, ou encore des composés de ces éléments, les mélanges gazeux employés contenant préférablement
 80 plus d'hydrogène, en volume, que d'oxyde de carbone; et il est spécifié que de tels mélanges gazeux doivent être employés en tout cas quand des mélanges de zinc avec des oxydes de chrome, manganèse, molybdène, titane
 85 ou cérium sont employés comme catalyseurs. Il est en outre spécifié que les catalyseurs employés doivent être exempts de composés alcalins et de fer et de nickel.

Dans son brevet anglais n° 15.392 du 90
 13 juin 1925 et le brevet français de même date que le présent et ayant pour titre : « Perfectionnements à la fabrication de composés aliphatiques » (case A), le présent inventeur a
 95 décrit la façon dont l'alcool méthylque peut être produit sous l'action de la chaleur et de la pression en partant de mélanges composés ou contenant de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone en proportions appropriées, avec l'aide de catalyseurs convenablement choisis
 100 tels que ceux indiqués dans ces brevets, ces catalyseurs n'étant pas ceux connus comme favorisant la formation du méthane; et l'on a indiqué aussi comment d'autres produits tels

que des alcools supérieurs et des hydrocarbures peuvent être obtenus en partant de mélanges gazeux de ce genre.

Dans son brevet anglais n° 15.393 du 5 13 juin 1925 et le brevet français de même date que le présent et ayant pour titre : « Perfectionnements à la production d'un composé aliphatique » (case F), le présent inventeur a décrit comment la formaldéhyde peut être
10 obtenue sous l'action de la chaleur et de la pression en partant de mélanges composés ou contenant de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone en proportions appropriées avec l'aide de catalyseurs convenablement choisis tels que
15 ceux indiqués dans ces brevets, ces catalyseurs n'étant pas ceux connus comme favorisant la formation du méthane.

Dans son brevet anglais n° 15.394 du 20 13 juin 1925 et le brevet français de même date que le présent et ayant pour titre : « Perfectionnements à la fabrication de composés aliphatiques » (case E), le présent inventeur a décrit comment l'acide acétique ou l'acétone
25 peuvent être produits sous l'action de la chaleur et de la pression en partant de mélanges composés ou contenant de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone en proportions appropriées avec l'aide de catalyseurs ou substances convenablement choisis tels que ceux indiqués dans
30 ces brevets, ces catalyseurs n'étant pas ceux connus comme favorisant la formation du méthane.

Dans son brevet anglais n° 15.396 du 35 13 juin 1925 et le brevet français de même date que le présent et ayant pour titre : « Perfectionnements à la production d'un corps aliphatique » (case C), le présent inventeur a décrit comment du cétène peut être produit
40 sous l'action de la chaleur et de la pression en partant de mélanges composés ou contenant de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone en proportions appropriées, de préférence avec l'aide de catalyseurs convenables, ces catalyseurs n'étant pas ceux connus comme favorisant la formation du méthane.
45

Dans tous les procédés décrits dans ces divers brevets et dans les procédés des publications antérieures susmentionnées, les réactions sont effectuées sous des pressions élevées.
50

L'inventeur a découvert qu'il est possible, par l'application de catalyseurs appropriés tels

que ceux indiqués dans ses divers brevets anglais et français susmentionnés et si l'on évite l'emploi de catalyseurs tels que le nickel, 55 le fer et le cobalt favorisant la formation du méthane en partant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, d'obtenir les produits des procédés faisant l'objet des susdits brevets de l'inventeur à des pressions considérablement
60 réduites, par exemple inférieures à 5 atmosphères et plus particulièrement à 5 atmosphères, ou encore à une pression égale ou même inférieure à la pression atmosphérique
65 ordinaire, sans former de méthane ou en ne formant que de très faibles quantités de méthane. L'inventeur a en outre trouvé que le fait d'éviter entièrement ou en substance l'emploi de catalyseurs tels que ceux susmentionnés qui favorisent la formation du mé-
70 thane et d'en employer d'autres tels que ceux indiqués dans les autres brevets anglais n° 20.488 du 10 septembre 1913, 227.147 du 28 août 1923, 229.714 du 23 août 1923 et 229.715 du 23 août 1923 susmen-
75 tionnés, il est également possible d'obtenir les produits de ces procédés à des pressions considérablement réduites, par exemple inférieures à 5 atmosphères ou égales ou même
80 inférieures à la pression atmosphérique ordinaire sans former de méthane ou en ne formant qu'une faible quantité de méthane.

Ceci est une découverte très inattendue en ce sens qu'on avait toujours supposé jusqu'ici
85 que des pressions élevées sont une condition essentielle pour la production d'alcool méthylique, de formaldéhyde et de produits autres que le méthane par des réactions de l'oxyde de carbone avec l'hydrogène.

Les procédés peuvent être réalisés en substance comme décrit respectivement dans les divers brevets susmentionnés en employant des catalyseurs appropriés spécifiés dans ces brevets et évitant la présence de nickel ou d'autres catalyseurs favorisant la formation
95 du méthane, les réactions étant effectuées soit à la pression atmosphérique ou au voisinage de cette pression, soit à des pressions seulement modérément élevées, les réactions pouvant même être réalisées au-dessous de la
100 pression atmosphérique.

L'oxyde de carbone et l'hydrogène ou les gaz qui les contiennent peuvent être débarrassés des impuretés telles que, par exemple,

les composés organiques du soufre et les composés volatils du fer ou les autres impuretés nuisibles avant d'être soumis à la réaction.

Tous récipients ou appareils convenables ou connus peuvent être employés pour réaliser les réactions.

RÉSUMÉ :

1° Procédé pour la production de composés organiques contenant de l'oxygène, du genre dans lequel des mélanges gazeux composés ou contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène sont soumis à l'action de la chaleur en présence d'un catalyseur capable de combiner l'oxyde de carbone et l'hydrogène (c'est-à-dire en excluant les catalyseurs capables de former du méthane ou des quantités importantes de méthane), ce procédé étant caractérisé par le fait que la combinaison de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène est effec-

tuée à des pressions relativement basses; ce procédé pouvant en outre être caractérisé par les points suivants, ensemble ou séparément :

a) La combinaison de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène est effectuée à des pressions inférieures à environ 5 atmosphères.

b) La combinaison de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène est effectuée à la pression atmosphérique ou au-dessous de la pression atmosphérique.

2° A titre de produits industriels nouveaux, l'alcool méthylique; la formaldéhyde, le cétène, l'acide acétique, l'acétone, ou d'autres composés organiques contenant de l'oxygène, préparés ou produits par ce procédé.

HENRY DREYFUS.

Par procuration :

Société BRANDON, SIKORSKOY et RIZZ.