

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 697.727

548

Perfectionnements à la fabrication des composés aliphatiques.

M. HENRY DREYFUS résidant en Angleterre.

Demandé le 20 juin 1930, à 16^h 28^m, à Paris.

Délivré le 4 novembre 1930. — Publié le 21 janvier 1931.

(Demande de brevet déposée en Angleterre le 24 juillet 1929. — Déclaration du déposant.)

Cette invention a trait à la fabrication des composés aliphatiques, et plus particulièrement de composés organiques oxygénés, à l'aide des composés oxygénés du carbone et d'hydrogène ou, à titre d'alternative, à l'aide de composés susceptibles d'être obtenus par synthèse en partant desdits composés oxygénés du carbone et d'hydrogène, par exemple d'alcool méthylique, mélangés ou non avec des composés oxygénés du carbone et (ou) de l'hydrogène.

Dans une série de recherches relatives à la production de composés organiques par l'hydrogénation des composés oxygénés du carbone, l'inventeur a découvert qu'on peut obtenir des produits de valeur par l'application de catalyseurs constitués par ou contenant les composés des métaux des groupes 1 ou 2 du système périodique avec les oxyacides des éléments des 2^e, 3^e, 4^e et 5^e groupes de ce système. En particulier, l'inventeur a découvert que les borates aluminates, zincates, silicates et phosphates alcalins, alcalino-terreux et de cuivre sont de bons catalyseurs pour la production de composés organiques oxygénés en partant des composés oxygénés du carbone et de l'hydrogène. L'invention n'est toutefois pas limitée à ces sels particuliers mais comprend aussi l'application des plombates, stannates, titanates, tantalates, niobates ou vanadates

alcalins, alcalino-terreux ou de cuivre ou d'autres sels des oxy-acides des éléments des 2^e, 3^e, 4^e et 5^e groupes du système périodique. En outre, d'autres métaux des groupes 1 et 2 du système périodique peuvent être appliqués pour constituer le radical basique. Le radical basique, par exemple le sodium, le potassium, le calcium, le baryum, le magnésium ou le cuivre, peut être présent initialement sous forme d'un sel de l'un quelconque des oxy-acides susmentionnés, par exemple sous forme des ortho-, pyro- ou méta-phosphates, sous forme de phosphites ou d'hypophosphites ou sous forme d'ortho- ou métasilicates.

Les composés peuvent contenir les radicaux basiques et acides en toute proportion appropriée. Un excès du radical basique sur le radical acide ou inversement modifie quelquefois notablement le sens de la réaction. En général, l'excès du radical acide tend à donner naissance à des produits dont le degré d'oxydation est supérieur à celui des alcools, par exemple à des acides, tandis que l'excès du radical basique tend à limiter la réaction à la production d'alcools aliphatiques. Par exemple, la proportion peut être une proportion moléculaire du radical basique pour deux proportions moléculaires du radical acide; ou bien on peut faire usage de proportions moléculaires égales ou

Prix du fascicule : 5 francs.

d'une proportion moléculaire de radical basique pour deux proportions moléculaires du radical acide. En outre, des proportions intermédiaires ou situées en dehors de celles indiquées peuvent être appliquées. L'excès de radical basique ou acide peut être présent à un état combiné, par exemple dans un sel basique ou acide; ou bien l'excès de la base ou de l'acide peut être présent uniquement à l'état de mélange ou en association avec le sel normal.

Les catalyseurs contenant du cuivre peuvent avantageusement être appliqués conjointement avec des composés des métaux alcalins ou alcalino-terreux, par exemple des composés des oxy-acides susmentionnés. Dans ce cas encore, la proportion relative du métal alcalin ou alcalino-terreux et du cuivre peut être modifiée de la façon désirée. Par exemple, on peut appliquer des proportions moléculaires de 1:2, 1:1 ou 2:1 entre le métal alcalin ou alcalino-terreux et le cuivre.

Les catalyseurs suivant l'invention peuvent être appliqués séparément ou à l'état de mélange ou de combinaison chimique entre eux et (ou) à l'état de mélange ou de combinaison chimique (par exemple sous forme de sels doubles) avec d'autres métaux tels que l'aluminium, le chrome, le manganèse, le molybdène, le vanadium, le tungstène ou l'uranium ou avec deux ou plus de deux autres métaux de ce genre. Les autres métaux sont de préférence présents sous forme de composés et peuvent être présents sous forme de composés des oxy-acides susmentionnés. S'ils sont appliqués sous une forme de ce genre, ils peuvent être présents sous forme de sels doubles avec les métaux dont l'application est particulièrement envisagée par la présente invention.

La présente invention n'est pas limitée à l'application des métaux groupes 1 et 2 du système périodique sous forme de simples borates, aluminates, zincates, silicates ou phosphates ou autres sels des oxy-acides des 2^e, 3^e, 4^e et 5^e groupes du système périodique. Elle comprend en outre l'application de ces métaux sous forme de sels complexes contenant lesdits oxy-acides, par exemple sous forme de boro-silicates, boro-tungstates, titano-silicates, phospho-molybdates,

phospho-tungstates, phospho-vanadates, silico-molybdates, silico-tungstates, phospho-tungsto-silicates, phospho-molybdo-silicates, phospho-tungsto-molybdates, etc.

Des gaz de réaction de composition variable peuvent être appliqués pour le but de cette invention. Par exemple, on peut appliquer des gaz de réaction contenant deux ou plus de deux volumes d'oxyde de carbone ou d'anhydride carbonique pour un volume d'hydrogène, des volumes égaux d'oxyde de carbone et d'hydrogène, un volume d'oxyde de carbone ou d'anhydride carbonique pour deux ou plus de deux volumes d'hydrogène ou des mélanges contenant des proportions intermédiaires. Des mélanges d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique peuvent bien entendu être appliqués. Il n'est pas nécessaire d'utiliser des gaz de réaction purs. On peut faire usage de mélanges contenant les gaz de réaction désirés, par exemple de gaz de four à coke, de gaz pauvre, de gaz à l'eau, etc. Les proportions de gaz de réaction que renferment ces gaz industriels peuvent être réglées, si on le désire, par des additions convenables. Les gaz de réaction peuvent contenir des gaz inertes tels que l'azote ou des hydrocarbures, par exemple du méthane ou d'autres paraffines. Le méthane ou d'autres hydrocarbures peuvent être appliqués en plus des gaz de réaction ou peuvent remplacer entièrement ou partiellement l'hydrogène, cette modification constituant une caractéristique importante de la présente invention. La vapeur d'eau peut en outre être appliquée en supplément ou en remplacement, — en tout ou en partie — de l'oxyde de carbone.

L'hydrogénation réelle des composés oxygénés du carbone peut être réalisée à toutes températures convenables, par exemple des températures comprises entre 200-250° C et 400, 500 ou même 600° C ou davantage, mais il est préférable d'appliquer des températures comprises entre 250 et 400° C et plus particulièrement entre 250 et 300-350° C. De préférence, on réalise la réaction sous pression, par exemple sous des pressions de 50, 100, 200, 300 ou 500 kg. ou davantage.

Suivant un autre mode de réalisation de l'invention, au lieu de faire usage des com-

posés oxygénés du carbone conjointement avec l'hydrogène, on peut se servir des composés organiques oxygénés obtenus par une synthèse de ce genre, par exemple d'alcool méthylique ou éthylique ou d'autres alcools. Dans ce mode de réalisation, l'alcool méthylique, par exemple, peut être converti en composés d'un ordre supérieur, par exemple en alcool éthylique, acétaldéhyde, acide acétique, etc. Les alcools ou autres composés peuvent être appliqués séparément ou conjointement avec de l'oxyde de carbone, de l'anhydride carbonique et (ou) de l'hydrogène. L'application de l'hydrogène tend généralement à produire des alcools supérieurs, par exemple de l'alcool éthylique, de l'alcool propylique et des alcools plus élevés et à exclure les composés d'un ordre d'oxydation plus élevé tels que les aldéhydes, acides et cétones, tandis que l'application de l'anhydride carbonique tend à favoriser la formation de corps de ce genre d'un ordre d'oxydation plus élevé. Toutefois, lorsque le catalyseur contient un excès (ou un grand excès) du radical acide sur le radical basique, la réaction tend à donner des produits d'un ordre d'oxydation plus élevé tels que des acides ou des aldéhydes même en présence d'hydrogène. On peut faire passer les vapeurs de l'alcool méthylique ou autres composés, avec ou sans oxyde de carbone ou anhydride carbonique et avec ou sans hydrogène, sur les catalyseurs contenus dans une chambre de réaction chauffée. L'alcool méthylique ou éthylique ou autre composé peut en outre être préparé par une opération préliminaire au fur et à mesure de son application dans le procédé suivant l'invention. Pour réaliser une opération continue de ce genre, on peut, par exemple, faire passer des mélanges d'oxyde de carbone ou d'anhydride carbonique et d'hydrogène ou des gaz contenant de tels mélanges à travers la chambre de réaction contenant de l'oxyde de zinc, du chromate de zinc basique ou d'autres catalyseurs ou mélanges de catalyseurs capables de produire l'alcool méthylique ou autre composé, et faire passer les gaz ou vapeurs résultants directement sur les catalyseurs ou mélanges de catalyseurs suivant l'invention. Au lieu d'appliquer l'alcool mé-

thylique ou autre composé susceptible d'être obtenu à l'aide d'oxyde de carbone ou d'anhydride carbonique et d'hydrogène, on peut appliquer des composés susceptibles de donner naissance à l'alcool méthylique ou autre composé, par exemple le formate de méthyle, l'acétate de méthyle ou l'éther diméthyl-

60 Les réactions suivant l'invention peuvent être réalisées dans toutes chambres de réaction convenables, par exemple des récipients faits ou garnis de cuivre ou des récipients d'acier, en particulier d'acier contenant du molybdène, du tungstène, du manganèse, du cobalt, du nickel, etc.

Les exemples qui suivent indiquent quelques modes de réalisation commodes de l'invention, mais il est bien entendu qu'ils n'ont pour but que de faire comprendre l'invention et ne limitent celle-ci en aucune façon.

Exemple 1. — Un gaz à l'eau contenant environ 80 % d'oxyde de carbone et 65 % d'hydrogène est conduit sous une pression comprise entre 50 et 150 kg. au contact d'un catalyseur composé d'un mélange de métaphosphate de cuivre et de phosphate de sodium (par exemple contenant 5-10 % environ de phosphate de sodium) chauffé à 80 une température comprise entre 250 et 350° C.

Il en résulte un bon rendement en éthanol et autres alcools aliphatiques supérieurs.

Si, au lieu de ce catalyseur, on se sert d'un catalyseur contenant un excès de radical acide sur le radical basique et ne contenant pas de sel alcalin, par exemple un catalyseur composé d'un mélange d'un équivalent moléculaire de métaphosphate de cuivre et d'un équivalent moléculaire d'acide phosphorique, les gaz de réaction seront en grande partie ou entièrement convertis en composés d'un degré d'oxydation plus élevé comprenant l'acide acétique, l'acétate de méthyle, l'acétaldéhyde et des acides et aldéhydes supérieurs.

Exemple 2. — On fait passer du méthanol ou un mélange de méthanol et d'oxyde de carbone sous une pression comprise entre 100 et 200 kg. au contact de métaborate de cuivre chauffé à une température comprise entre 250 et 350° C.

Il en résulte un bon rendement en éthanol

et autres alcools aliphatiques supérieurs, conjointement avec des aldéhydes, acides et cétones.

Si l'oxyde de carbone est remplacé en tout ou en partie par de l'hydrogène, et plus particulièrement s'il est remplacé entièrement par ce gaz, les produits de la réaction seront sensiblement exempts d'acides, d'aldéhydes et de cétones. Par contre, si l'oxyde de carbone est remplacé par de l'anhydride carbonique, la formation des composés d'un ordre d'oxydation supérieur sera notablement augmentée; et si, en plus du remplacement de l'oxyde de carbone par de l'anhydride carbonique, on se sert d'un catalyseur contenant un excès de radical acide sur le radical basique, par exemple un mélange d'un équivalent moléculaire de méta-borate de cuivre et d'un équivalent moléculaire d'acide phosphorique, le produit de la réaction sera en grande partie ou entièrement constitué par de l'acide acétique, de l'acétate de méthyle, de l'acétaldéhyde et des acides, aldéhydes et esters supérieurs.

25

RÉSUMÉ :

1° Procédé de fabrication de composés organiques oxygénés à l'aide des composés oxygénés du carbone et de l'hydrogène, ce procédé étant caractérisé par le fait qu'on réalise la réaction en présence de catalyseurs constitués par ou contenant des composés des métaux faisant partie des groupes 1 ou 2 du système périodique avec les oxyacides des éléments des 2^e, 3^e, 4^e et 5^e groupes de ce système. Ce procédé peut, en outre,

être caractérisé par les points suivants, ensemble ou séparément:

a. La réaction est réalisée en présence d'un ou plusieurs des composés suivants : borates, aluminates, zincates, silicates, phosphates alcalins, alcalino-terreux ou de cuivre;

b. Les catalyseurs contiennent un excès du radical basique ou un excès du radical acide sur la teneur normale; en particulier l'excès du radical acide est présent soit sous forme d'un sel acide, soit à l'état libre et mélangé ou associé avec le sel normal;

c. Les températures de réaction sont comprises entre 200 et 600° C, de préférence entre 250 et 400° C.;

d. Les pressions appliquées sont comprises entre 50 et 200 kg. ou davantage;

e. On peut substituer aux mélanges d'hydrogène et de composés oxygénés du carbone des composés organiques oxygénés susceptibles d'être obtenus par une synthèse en partant des composés oxygénés du carbone et de l'hydrogène, et spécialement de l'alcool méthylique, de l'alcool éthylique ou d'autres alcools aliphatiques, lesdits composés organiques oxygénés étant appliqués en présence ou en l'absence d'oxyde de carbone, d'anhydride carbonique et (ou) d'hydrogène.

2° A titre de produits industriels nouveaux, les composés organiques oxygénés préparés par le procédé suivant 1°.

HENRY DREYFUS.

Par procuration :

Société BRANNOX, SMOXSOR et RIBUR.