

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. XIV. — Cl. 1.

N° 617.426

521

Perfectionnements à la fabrication des composés aliphatiques.

M. HENRY DREYFUS résidant en Angleterre.

Demandé le 11 juin 1926, à 15<sup>h</sup> 50<sup>m</sup>, à Paris.

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

(Demande de brevet déposée en Angleterre le 13 juin 1925. — Déclaration du déposant.)

Cette invention a trait à la fabrication de composés aliphatiques et plus particulièrement d'alcool méthylique en partant de mélanges composés ou contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène.

On sait depuis 1913-1914 (brevet anglais n° 20.488 du 10 septembre 1913) que lorsque des mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène dans lesquels l'oxyde de carbone prédomine dans une grande mesure sont soumis à une température et une pression élevées, on obtient des hydrocarbures et une série de produits aliphatiques oxygénés. Toutefois, ce procédé n'a pas beaucoup de valeur commerciale parce qu'un grand nombre de produits sont obtenus à l'état de mélange, la proportion de chacun d'eux étant relativement faible, et que l'obtention et la séparation des dits produits sont extrêmement difficiles, sinon impossibles. Ceci paraît être la raison pour laquelle le procédé n'a pas été adopté ou développé. Dans ces dernières années, le problème a été repris par M. Patard dont les travaux ont été publiés d'une façon détaillée. Ces travaux ont été suivis de recherches effectuées par d'autres personnes, le tout tendant au même but, à savoir l'obtention, à titre de produit principal, d'alcool méthylique, le principe essentiel étant que, alors que dans la recherche antérieure et le procédé de 1913-1914, on employait un excès d'oxyde de car-

bone en comparaison avec l'hydrogène, les nouvelles recherches prescrivaient, d'une façon absolument indépendante de questions de température et de pression, l'application, à titre de modification principale, d'un excès important d'hydrogène, le résultat spécifié étant la formation essentielle d'alcool méthylique.

En ce qui concerne les recherches complémentaires effectuées par d'autres personnes, un grand nombre de détails et d'interprétation contradictoires furent donnés sur l'effet résultant de l'emploi des catalyseurs, tels que des composés métalliques, déjà antérieurement proposés, et ce, du point de vue de leurs qualités réductrices et non réductrices. Ainsi par exemple, il a été spécifié dans certains cas qu'il convient d'employer des métaux non réductibles alors que, dans d'autres cas émanant de la même source, il a été indiqué que ces métaux non réductibles étaient des métaux réductibles. En outre, il a été spécifié dans certains cas qu'il ne faut pas employer de matière basique parce que cela est très mauvais, tandis que, dans d'autres cas, les mêmes personnes suggèrent le même jour que ces matières basiques sont très bonnes pour le même but.

Alors que la base principale de la théorie des recherches antérieures résidait dans le fait que l'obtention d'alcool méthylique à titre de

produit exclusif ou pratiquement exclusif est due à l'emploi d'hydrogène en excès, l'inventeur a découvert qu'il n'est pas nécessaire, pour obtenir de l'alcool méthylique à titre de produit exclusif ou principal, d'avoir un excès d'hydrogène et que, à condition de choisir convenablement le catalyseur et la température appliquée, il est possible d'obtenir de l'alcool méthylique à titre de produit exclusif ou principal même avec une quantité réduite d'hydrogène.

Pour effectuer cette réaction dans le sens indiqué, il suffit que la quantité d'hydrogène, par rapport à la quantité d'oxyde de carbone présente dans le mélange, corresponde approximativement à la proportion ordinairement présente dans le gaz à l'eau; c'est-à-dire qu'il suffit si l'hydrogène et l'oxyde de carbone sont produits séparément, de les employer dans des proportions d'environ une molécule d'oxyde de carbone pour une molécule d'hydrogène; et il suffit en outre d'employer comme catalyseurs des substances qui sont capables d'amorcer la combinaison de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone, probablement pour donner de la formaldéhyde et qui, en raison du fait qu'elles ont en même temps un caractère basique, sont capables de former de l'alcool méthylique, probablement en libérant l'oxyde de carbone de la formaldéhyde; ou d'employer des catalyseurs dont un ou certains sont capables d'amorcer la combinaison des gaz et dont un autre ou d'autres sont capables, par suite de leur caractère basique, d'effectuer la transformation en alcool méthylique, cette dernière classe de catalyseurs étant employée soit à l'état de mélange avec ceux de la première classe, soit après eux-ci, c'est-à-dire de telle façon que les gaz entrent en contact avec les catalyseurs de la seconde classe après être entrés en contact avec ceux de la première. Dans tous les cas, les catalyseurs employés sont tels qu'ils ne favorisent pas la formation de méthane ou d'une quantité de méthane supérieure à des traces.

Il est bien entendu que la proportion d'hydrogène par rapport à l'oxyde de carbone peut être un peu plus faible ou un peu plus grande que celle susmentionnée mais qu'elle doit en être voisine.

Il est en outre bien entendu que l'hydrogène et l'oxyde de carbone peuvent être pro-

duits séparément ou qu'on peut employer du gaz à l'eau, d'autres gaz industriels ou d'autres mélanges gazeux contenant les gaz dans les proportions prescrites ou dans lesquels les proportions des gaz ont été réglées aux valeurs prescrites.

La réaction est effectuée sous l'influence de la chaleur et de la pression.

Les catalyseurs employés peuvent être des catalyseurs connus (autres que ceux qui favorisent la formation de méthane) qui réunissent en eux-mêmes la propriété d'effectuer la combinaison des gaz et la propriété d'être en même temps suffisamment basiques pour former directement de l'alcool méthylique; on peut aussi employer des mélanges de catalyseurs dont l'un ou plusieurs amorcent la combinaison des gaz et dont l'autre ou d'autres, d'une nature basique suffisamment énergique, favorisent la transformation des produits initiaux en alcool méthylique. On peut encore employer des mélanges de catalyseurs ayant les deux susdites propriétés avec des catalyseurs capables d'effectuer la transformation en alcool méthylique. On peut encore faire passer les gaz successivement en contact avec un ou des catalyseurs capables d'amorcer la combinaison des gaz (et capables, ou non, d'effectuer la transformation en alcool méthylique) et en contact avec un ou des catalyseurs d'une nature basique capables d'effectuer la transformation en alcool méthylique.

Quelques exemples de catalyseurs qui peuvent être employés pour le but visé sont l'oxyde de zinc, l'oxyde de cuivre, le chromate de cuivre, le chromate de zinc, les aluminates de zinc, le zincate de potassium ou des mélanges de deux ou plusieurs de ces corps entre eux; l'oxyde de zinc avec l'acétate de potassium ou le carbonate de potassium; l'oxyde de zinc avec l'aluminium; le cuivre, le zinc ou l'étain avec du carbonate de potassium, du carbonate de sodium ou les acétates correspondants; ou même un alcali caustique combiné avec de l'oxyde de zinc ou de cuivre. Dans tous les cas, le carbonate de potassium ou de sodium peut être présent, ou bien on peut employer les acétates correspondants en présence de carbonate de potassium ou de sodium ou en présence d'autres catalyseurs basiques ou d'autres substances basiques. Ces

catalyseurs ont été énumérés dans le but de faire comprendre la nature des catalyseurs à employer, mais non à titre limitatif, étant donné qu'on peut employer tous catalyseurs connus ou convenables ayant un effet analogue à celui susindiqué, que ce soit sous la forme de métaux ou de leurs sels, ou sous la forme de mélanges de métaux et de leurs sels, spécialement de sels du type des chromates, vanadates, etc., et ce, préférablement quand un catalyseur de nature basique, et spécialement de nature basique relativement énergétique, est présent.

La température, spécialement quand le zinc, l'oxyde de zinc ou leurs dérivés, seuls ou mélangés avec d'autres catalyseurs, sont employés, ne doit pas dépasser environ 350-450° C., et il est préférable qu'elle soit comprise entre 200° et 300° C. environ.

La pression appliquée varie selon les catalyseurs employés et peut s'élever jusqu'à 200 atmosphères et davantage, mais on emploiera généralement une pression d'environ 50 à 150 atmosphères.

Sur la base de la méthode susindiquée, il est possible d'obtenir de l'alcool méthylique dans un procédé continu et, pratiquement, de façon quantitative.

Si l'on applique des températures plus élevées, par exemple jusqu'à 450° C. et davantage, et si l'on diminue en même temps la vitesse des gaz, on obtient des sous-produits tels que des alcools supérieurs et des hydrocarbures d'une nature huileuse qui peuvent même, surtout si des températures plus élevées sont appliquées, constituer les produits principaux. L'invention comprend pareillement de telles formes modifiées du procédé.

La réaction est préférablement exécutée dans des appareils de cuivre ou dans des appareils garnis de métaux convenables tels que l'aluminium, etc., ou d'autres matières, selon les températures appliquées.

Lorsque le procédé est réalisé en vue de l'obtention d'alcool méthylique, la vitesse de passage des gaz a aussi une influence, étant donné que, si l'on fait passer les gaz à une vitesse relativement faible, il peut se former des hydrocarbures et des alcools supérieurs en quantités importantes ou même à titre de produits principaux.

#### RÉSUMÉ :

1° Procédé pour la fabrication de composés aliphatiques, et spécialement d'alcool méthylique, ce procédé étant caractérisé par le fait que du gaz à l'eau ou d'autres mélanges gazeux contenant environ une molécule d'hydrogène par rapport à une molécule d'oxyde de carbone sont soumis à l'action de la chaleur et de la pression en présence de certains catalyseurs, à savoir : (i) des catalyseurs (autres que ceux favorisant la formation du méthane) qui réunissent en eux-mêmes la propriété d'amorcer la combinaison de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, probablement pour former de la formaldéhyde, et la propriété d'avoir en même temps un caractère suffisamment basique pour transformer les produits initiaux directement en alcool méthylique; ou (2) des catalyseurs dont un ou plusieurs sont capables d'amorcer la combinaison des gaz et dont un autre ou d'autres sont, en raison de leur caractère basique, capables de transformer les produits initiaux en alcool méthylique; ce procédé pouvant en outre être caractérisé par les points suivants, ensemble ou séparément :

a) On fait usage comme catalyseurs, des corps suivants : oxyde de zinc, oxyde de cuivre, chromate de cuivre, chromate de zinc, aluminates de zinc, zincates de potassium ou mélanges de deux ou plus de deux de ces substances entre elles; oxyde de zinc et acétate (ou carbonate) de potassium, oxyde de zinc avec aluminium; cuivre, zinc ou étain avec carbonate de potassium, carbonate de sodium ou les acétates correspondants, oxyde de zinc (ou de cuivre) avec alcali caustique.

b) Les catalyseurs sont employés conjointement avec le carbonate de potassium (ou de sodium) ou conjointement avec l'acétate de potassium (ou de sodium) et le carbonate de potassium (ou de sodium) ou d'autres catalyseurs ou substances basiques.

c) La réaction est effectuée à des températures inférieures à environ 350-450° C. et de préférence à des températures de 200 à 300° C. environ.

d) On effectue la réaction sous des pressions pouvant s'élever jusqu'à 200 atmosphères ou davantage et spécialement sous des pressions de 50 à 150 atmosphères.

[617.426]

— 4. —

e) L'appareil dans lequel la réaction est effectuée est fait ou garni de cuivre ou d'autres métaux convenables tels que l'aluminium, etc.

2° A titre de produits industriels nouveaux, les composés aliphatiques, et en particulier l'alcool méthylique, préparés ou obtenus par ce procédé. 5

HENRY DREYFUS.

Par procuration :

Société BRANDON, SIMONNOT et RINGY.