

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 651.167

3392

Procédé de fabrication de composés organiques oxygénés.

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE LA GRANDE-PAROISSE : AZOTE ET PRODUITS CHIMIQUES
résidant en France (Seine).

Demandé le 24 août 1927, à 16^h 21^m, à Paris.

Délivré le 8 octobre 1928. — Publié le 15 février 1929.

[Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'art. 11 § 7 de la loi du 5 juillet 1844
modifiée par la loi du 7 avril 1902.]

Il a déjà été indiqué qu'on peut fabriquer d'une part la formaldéhyde et d'autre part l'acide formique par réaction de l'oxyde de carbone et de l'eau, à l'état liquide ou de vapeur, en présence de certains catalyseurs.

On a trouvé, suivant la présente invention, que l'on peut obtenir également ces mêmes produits ainsi que les alcools, éthers, cétones, etc., et d'autres composés organiques oxygénés, si l'on emploie des catalyseurs mixtes comprenant au moins un élément de chacune des deux séries suivantes :

1° Potassium, sodium, magnésium, vanadium, chrome, molybdène, fer, cobalt, nickel, cuivre, argent, zinc, cadmium, mercure, plomb, arsenic, antimoine, bismuth.

2° Glucinium, magnésium, aluminium, cérium, silicium, titane, zirconium, thorium, uranium, lithium, calcium, strontium, baryum, tungstène.

Par catalyseurs mixtes, on entend les catalyseurs qui utilisent l'action combinée, simultanée, au même point, de plusieurs substances douées de propriétés catalytiques différentes.

Les éléments ci-dessus sont introduits dans les catalyseurs sous une forme susceptible de donner ultérieurement un composé stable dans les conditions d'emploi. C'est ainsi que

le potassium sera employé sous forme d'hydrate, de carbonate, de formiate, etc.

D'une façon générale, on emploiera donc ces éléments sous forme de métaux, d'oxydes libres ou combinés à des bases, d'hydrates, de carbonates, de formiates, oxalates et autres sels organiques, de borates, nitrates, phosphates et autres sels minéraux.

Pour la préparation de ces catalyseurs mixtes, on suivra les méthodes connues relatives à cette classe spéciale de catalyseurs, telles que la précipitation simultanée au sein d'un solvant, la fusion également simultanée, etc., en prenant toutes précautions pour assurer l'homogénéité extrême.

Ces catalyseurs peuvent, en outre, être produits ou montés sur des supports inertes, ou sur des substances très poreuses, ou sur des substances infusibles ou peu fusibles accroissant leur stabilité vis-à-vis de la température en agissant simplement comme diluants.

Le catalyseur, qu'il soit préparé par précipitation simultanée au sein d'un solvant, ou par fusion simple ou fusion oxydante au creuset ou au four électrique, ou par aluminothermie, sera traité avant son emploi. Ce traitement a pour but de l'amener à un état d'oxydation, d'hydratation ou de combinaison

tel qu'il soit stable dans les conditions où il sera utilisé; en général, ce traitement sera fait dans l'appareil même où aura lieu la réaction de synthèse de façon à éviter toute altération ultérieure du catalyseur résultant des manipulations.

Le catalyseur initial sera chauffé progressivement à la pression ordinaire ou sous haute pression, soit dans un courant des gaz réactionnels, soit dans l'hydrogène seul, soit dans l'oxyde de carbone seul, soit dans la vapeur d'eau, soit dans un courant d'acide carbonique ou d'azote, soit encore dans un courant d'un des produits de la réaction désirée, des vapeurs d'acide formique par exemple, jusqu'à une température inférieure à la température d'utilisation ou voisine de celle-ci.

À l'aide des catalyseurs ci-dessus décrits on obtient, par réaction de l'oxyde de carbone et de l'eau, des composés organiques oxygénés à fonctions diverses, tels que les alcools, les acides, les éthers-sels, les éthers-oxydés, les cétones, les aldéhydes, etc. On comprend qu'aucune relation générale entre les produits de la réaction et la composition du catalyseur en éléments ne puisse être formulée. On remarquera simplement que l'introduction d'éléments fortement électronégatifs dans un catalyseur augmente en général la production de corps à caractère acide.

Les diverses synthèses seront effectuées à des températures différentes suivant la pression utilisée et la nature des produits à obtenir. Ces températures, comprises entre la température ordinaire et 550°, seront par exemple de l'ordre de 200-300° pour les aldéhydes, de 300-350° pour les acides, de 350-450° pour les alcools.

Certaines de ces réactions, comme les synthèses d'acides, s'effectuent déjà à la pression ordinaire; d'autres, comme celles des alcools, nécessitent une pression d'au moins quelques dizaines d'atmosphères. Les pressions avantageuses sont comprises entre 50 et 600 atmosphères.

Selon la température et la pression, l'eau sera totalement ou partiellement vaporisée et on pourra utiliser notamment les divers dispositifs prévus dans le brevet français du 3 juin 1926, n° 220.832, pour « Procédé de fabrication de formaldéhyde » ainsi que

les dispositifs connus d'hydrogénation des huiles.

Les parois des tubes ou vases à réaction seront choisies, par exemple, en aciers spéciaux au chrome, au silicium, au manganèse, ou seront en cuivre, en argent, etc., selon la nature des produits et le degré de pureté désiré.

On observera toutes les précautions usuelles dans le traitement de mélanges renfermant de fortes proportions d'oxyde de carbone, telles que : absence de fer, nickel, etc., au contact des gaz chauds, absence de fer carbonylé, de nickel carbonylé et des poisons connus dans les gaz traités.

Il est à noter que l'oxyde de carbone utilisé peut contenir par contre de l'oxygène, de l'hydrogène, de l'acide carbonique, de l'azote, du méthane et autres hydrocarbures saturés ou non saturés, qui ne seront pas transformés ou bien donneront simplement de l'eau, des alcools ou des cétones.

D'autre part, on peut introduire également en même temps que l'eau, un ou plusieurs produits de la réaction, tels que alcools, acides, etc. Ceci sera particulièrement avantageux dans le cas où l'on désirera obtenir tout des homologues élevés de fonctions semblables ou différentes de celles des corps introduits.

Les produits obtenus seront condensés à la température ordinaire ou retenus par lavage au moyen d'eau ou de solvants, ou encore seront liquéfiés ou solidifiés par refroidissement suffisant, le tout avantageusement sous pression.

Les gaz résiduels, qui contiendront en général outre de l'oxyde de carbone et du gaz carbonique, de l'hydrogène et de l'azote, pourront être employés à nouveau après purification convenable (décarbonatation par exemple) soit en les faisant rentrer dans le cycle même d'où ils proviennent, soit en leur faisant parcourir un nouveau cycle analogue mais fournissant d'autres produits ainsi qu'il est décrit dans la présente invention, soit encore en les dirigeant vers d'autres cycles connus qui utilisent des gaz sous pression, la synthèse de l'ammoniaque ou la synthèse de l'alcool méthylique suivant la réaction $\text{CO} + 2\text{H}^2 = \text{CH}^2\text{OH}$ par exemple.

Exemple I. — On réduit par l'oxyde de

carbone à la pression ordinaire, à 300°, un catalyseur constitué par une association intime de carbonate de manganèse, de magnésium et d'alumine en proportions équimoléculaires

5 provenant de la précipitation de la solution aqueuse des nitrates par le carbonate de soude à l'ébullition.
On monte à 100 atmosphères de pression avec l'oxyde de carbone. On fait passer ensuite
10 à une vitesse volumétrique de 2000 (débit gazeux horaire égal à 2000 fois le volume du catalyseur) un mélange à volumes égaux de CO et H²O (contenant en outre un peu de H² et de N²) à la température de 450°
15 sous 100 atm.

On obtient des gaz résiduels contenant 12-13 % de CO² tandis que l'eau en excès condensée contient de 5 à 6 % d'alcools divers.

20 *Exemple II.* — On évapore à sec sur de la ponce une solution de 9 gr. d'oxyde de thorium et 9 gr. de carbonate de potasse dans l'acide formique. On fait passer sur ce catalyseur, sous 500 atm., un courant d'oxyde de carbone et l'on monte lentement à 250°. On envoie alors à une vitesse volumétrique de
25 2000 un mélange de 3CO + H²O et l'on recueille une solution sensiblement normale d'acide formique tandis que les résiduels ne
30 contiennent que 1-2 % de CO².

Exemple III. — On précipite sur de la ponce une solution nitrique de :

CO²Cu = 7 gr. (carbonate de cuivre).
ThO² = 18 gr. (oxyde de thorium).
35 Bi²O³ = 30 gr. (oxyde de bismuth).

On sèche et l'on chauffe lentement sous 300 atm. à 350°. On envoie un mélange CO + H²O à volumes égaux et l'on recueille
40 une solution acide renfermant des éthers solubles et insolubles. Les résiduels contiennent environ 4% CO².

Exemple IV. — On prépare un mélange d'aluminium, de magnésium et de bioxyde de manganèse dans les proportions suivantes :

45 MnO² = 130 gr. (bioxyde de manganèse).
Al = 10 gr. (aluminium en poudre).
Mg = 13 gr. (magnésium en poudre).

On allume et l'on obtient un catalyseur compact résistant, mais poreux, formé de
50 MnO, Al²O³, MgO qui, réduit à 400° sous 100 atm. donne à 450° sous 200 atm., avec une vitesse volumétrique de 2000 et volumes

égaux de CO et H²O, une solution alcoolique et des résiduels contenant 10-12 % CO² et un peu d'hydrogène. 55

Exemple V. — Un mélange de :

Sh²O³ = 10 gr. (oxyde antimonieux),
Th(NO³)⁴ = 35 gr. (nitrate de thorium),
est dissous dans HCl concentré; NO²H s'élimine à froid. On précipite à l'ébullition par 60 CO²(NH⁴)² et l'on agglomère et sèche.

À 420°, avec CO + H²O à volumes égaux, sous 200 atm. on obtient des résiduels contenant 30 % CO² à vitesse volumétrique de
65 1000 et 24 % CO² à vitesse volumétrique de 2000 et une solution plus dense que l'eau renfermant des alcools et autres composés oxygénés organiques.

Exemple VI. — Un mélange de :

(NO³)²Pb = 41 gr. (nitrate de plomb), 70
(NO³)²Sr = 27 gr. (nitrate de strontium) en solution aqueuse est précipité par CO²(NH⁴)² et aggloméré. On réduit par l'oxyde de carbone lentement à la pression ordinaire, vers
75 200°. À 475°, sous 125 atm. avec CO + H²O à volumes égaux et une vitesse volumétrique de 1000 on obtient 7 % CO² dans les résiduels et un liquide neutre alcoolique.

Exemple VII. — Un mélange de :

(NO³)⁴Th = 17 gr. (nitrate de thorium), 80
(NO³)²Co = 9 gr. (nitrate de cobalt), préparé de même donne à 350°, sous 500 atm. avec le même mélange gazeux et la même vitesse volumétrique, 15 % CO² dans les résiduels et un liquide très acide renfermant les
85 premiers termes des acides et des alcools gras.

RÉSUMÉ.

Procédé de fabrication d'alcools, aldéhydes, cétones, acides, éthers-seis, éthers-oxides, et
90 autres composés organiques oxygénés par réaction de l'oxyde de carbons, ou de gaz en contenant, sur l'eau, à l'état liquide ou de vapeur, en présence de catalyseurs, consistant à
95 employer pour ceux-ci des catalyseurs mixtes comprenant au moins un élément de la série : potassium, sodium, magnésium, vanadium, chrome, molybdène, manganèse, fer, cobalt, nickel, cuivre, argent, zinc, cadmium, mercure, plomb, arsenic, antimoine, bismuth,
100 associé à au moins un élément de la série : glucinium, magnésium, aluminium, cérium, silicium, titane, zirconium, thorium, ura-

[651.167]

— 4 —

niun, lithium, calcium, strontium, baryum,
tungstène.

consistant à opérer également en présence
d'un ou de plusieurs produits de la réaction. 5

Mode d'exécution du procédé ci-dessus

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE LA GRANDE PAROISSE :
AZOTE ET PRODUITS CHIMIQUES.

Par procuration :
Cabinet J. BONNET-TAMBOUR.