

## MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

## BREVET D'INVENTION.

2502

Gr. 14. — Cl. 6.

N° 683.320

## Procédé pour la synthèse des alcools.

M. GIULIO NATTA résidant en Italie.

Demandé le 15 octobre 1929, à 14<sup>h</sup> 51<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 25 février 1930. — Publié le 11 juin 1930.

(Demande de brevet déposée en Italie le 16 octobre 1928. — Déclaration du déposant.)

La demande de brevet français n° 670.763 du 4-3-1929 se rapporte à l'action de la smithsonite comme catalyseur pour la synthèse du méthanol et d'autres produits oxygénés.

On n'a constaté la formation d'alcools plus complexes qu'avec certaines variétés de smithsonite et en quantités extrêmement faibles lorsqu'on amenait les gaz à circuler très lentement.

On a maintenant découvert la méthode grâce à laquelle on peut rendre beaucoup plus actifs la smithsonite et d'autres catalyseurs utilisés pour la synthèse du méthanol et, par suite, les appliquer industriellement à la synthèse d'alcools plus complexes.

Les textes relatifs à la synthèse de mélanges de nombreux produits organiques à partir de mélanges d'oxydes carboniques et d'hydrogène proposent d'employer comme catalyseurs certains métaux et oxydes métalliques mélangés à des hydrates alcalins qui, notamment dans le cas du fer alcalinisé, conduisent à la formation de nombreux autres produits autres que des alcools, tels que des hydrocarbures, des acides, des éthers, etc. et à une perte notable d'oxyde carbonique et d'hydrogène par la formation de liquides et de gaz inertes tels que le méthane et l'eau.

La nature complexe de ces mélanges de

liquides qui, en majeure partie, se séparent en deux couches dès qu'ils sont recueillis. nuit à la valeur industrielle des produits. Cette valeur est par conséquent réduite.

La plupart des catalyseurs proposés présentent, en outre, une faible surface active; leur porosité est limitée tandis qu'on ne peut obtenir que difficilement une forte concentration en alcalis. Ces raisons font que les catalyseurs proposés pour ces synthèses sont pour la plupart peu actifs et exigent des vitesses de gaz réduites si bien que, pour obtenir des rendements comparables à ceux qu'on obtient dans la synthèse du méthanol, il faut mettre en œuvre de grandes quantités de catalyseur. De plus, ces catalyseurs perdent souvent leur activité, ou bien celle-ci décroît rapidement.

C'est pourquoi, alors que la synthèse du méthanol a trouvé de très larges applications dans l'industrie, la synthèse d'alcools plus complexes à partir des éléments du gaz à l'eau n'a pas été appliquée sur une grande échelle dans l'industrie.

Les avantages que présente la smithsonite relativement aux autres catalyseurs en général pour la synthèse du méthanol, et notamment par rapport à l'oxyde de zinc, ont été mis en lumière dans la demande de brevet français n° 670.763. du 4-3-1929, et l'on a démontré que, du point de vue catalytique

Prix du fascicule : 5 francs.

la smithsonite calcinée ne peut en aucune manière être comparée à l'oxyde de zinc artificiel.

En résumé, les avantages de la smithsonite sont dus à l'activation par l'action des impuretés, présentes sous forme de solutions solides, qui ne peut être reproduite artificiellement, à la porosité uniformément distribuée, à la haute résistance mécanique et à la conductibilité thermique, à la résistance à la détérioration et à la perte d'activité résultant d'un service prolongé et continu, enfin, à la résistance aux excès de chauffage, l'ensemble de ces propriétés se manifestant sous la forme d'un effet catalytique puissant et persistant.

Au cours des expériences entreprises pour la recherche d'un procédé de synthèse des alcools exclusivement complexes, objet de la présente invention, on a constaté que la smithsonite, après chauffage préalable à une température de 400 à 500° (ou mieux encore à des températures moins élevées et sous pression réduite), est susceptible d'absorber par immersion ou aspersion à l'aide de sels alcalins en solutions extrêmement concentrées, de notables quantités de ces sels qui modifient de façon sensible ses précieuses propriétés catalytiques.

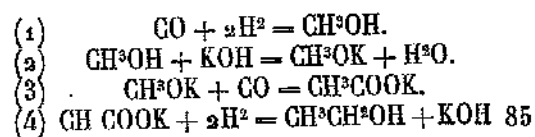
Par exemple, de la smithsonite à laquelle on a ajouté 20 % en poids d'hydrate de potassium forme un bon catalyseur pour les alcools complexes.

Si, par exemple, on fait passer un mélange de un volume d'oxyde carbonique avec deux volumes ou deux volumes et demi d'hydrogène, à une pression de 250 à 300 atmosphères, à une température d'environ 400° et à une vitesse d'écoulement correspondant à 10 mètres cubes à l'heure (mesurés à la pression normale par litre d'espace catalytique brut, on obtient un rendement de 30 à 35 cmc. d'alcools, calculés sous forme anhydre, par mètre cube de gaz et par passage. Dans les mêmes conditions et utilisant des catalyseurs formés par la réduction d'un mélange de chromate de potassium et de chromate de zinc basique, on n'a obtenu environ que 25 cmc. d'alcools anhydres.

Parmi les alcools obtenus avec de la smithsonite alcalinisée de la manière décrite ci-dessus par 20 % d'hydrate de potassium et

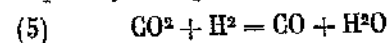
dans les conditions déjà indiquées, la moitié est composée d'alcools éthylique et propylique, ce dernier prépondérant à un degré accentué et la proportion de méthanol ne dépassant pas 20 à 25 %. On constate en outre la présence d'alcools butyliques et de faibles fractions d'alcools amyliques en outre d'alcools plus complexes que celui-ci. Les pourcentages relatifs peuvent varier suivant la durée du contact entre le gaz et le catalyseur, ainsi que suivant l'ancienneté du catalyseur. Il convient toutefois de noter qu'on n'a pas obtenu de quantités appréciables de produits organiques autres que des alcools et qu'il n'y a pas formation d'hydrates de carbone liquides ou gazeux, ni même de méthane. Ce n'est que lorsque le gaz primitif contient de petites quantités de méthane qu'on trouve celui-ci à l'état concentré dans le gaz résiduel après que l'oxyde carbonique s'est à peu près complètement combiné avec l'hydrogène.

D'importantes modifications de ce procédé pour la synthèse des alcools complexes à partir des constituants du gaz à l'eau et qui sont elles aussi du domaine de la présente invention ont été proposées par l'interprétation de la formation des alcools d'après les réactions suivantes :



interprétation qui justifie la relation dont on a constaté l'existence entre l'activité catalytique de l'alcali et sa basicité et qui explique l'action nuisible que l'anhydride carbonique n'exerce que dans la synthèse des alcools complexes et non dans celle du méthanol. Les réactions (2), (3) et (4) peuvent se répéter pour ceux des alcools plus complexes que le méthanol qui se forment par degrés.

L'action nuisible de l'anhydride carbonique se justifie par l'équation suivante :



dont on a constaté que, à l'inverse de ce qui se produit aux pressions ordinaires, était fortement déplacée vers la droite à 400-500° et à haute pression avec formation d'eau qui provoque la rétrocession de la réaction (2).

La formation de sels alcalins des acides gras a été observée expérimentalement dans les catalyseurs alcalinisés au moyen d'alcalis caustiques après une certaine période de 5 temps pendant laquelle ils s'étaient trouvés en contact avec l'hydrogène et l'oxyde de carbone dans les conditions de la synthèse des alcools complexes. En lavant le catalyseur à l'eau on obtient une solution d'acétate, de 10 formiate de potassium mélangée à des sels d'acides plus complexes tels que l'acide butyrique, etc. Un excellent procédé pour la synthèse des alcools complexes consiste à utiliser des catalyseurs constitués en majeure 15 partie, ou activés, par des sels d'acides gras, tels que des formiates, acétates, propionates, etc., de métaux alcalins, notamment le potassium, le rubidium et le cæsium. Toutefois, à l'état pur, ces sels ne peuvent pas être uti- 20 lisés isolément comme catalyseurs pour la présente synthèse, du fait aussi qu'ils fondent à la température de la réaction.

On peut obtenir un excellent catalyseur en imbibant des substances poreuses telles que de la smithsonite chauffée à basse température ou dans le vide, avec des solutions saturées à chaud de ces sels.

Les résultats obtenus, par exemple, avec de la smithsonite activée par de l'acétate de potassium sont bien supérieurs à ceux qu'on obtient avec de la smithsonite activée avec une quantité équivalente d'hydrate de potassium. Avec un catalyseur contenant 18 %, en poids d'acétate de potassium et opérant 30 à une température de 400 à 420°, sous une pression de 250 à 300 atmosphères dans des conditions analogues à celles qui ont été indiqués et une vitesse horaire d'écoulement du gaz égale à 10 mètres cubes mesurés à la 40 pression ordinaire, par litre d'espace catalytique, on a obtenu à chaque passage environ 45 cme. d'alcools anhydres par mètre cube de gaz. Le rendement fut de 50 % supérieur à celui obtenu avec la même smithsonite 45 alcalinisée par de l'hydrate de potassium et contenant, par suite, un nombre double d'atomes de potassium.

On obtient aussi une plus grande quantité d'alcools encore plus complexes. Parmi ceux- 50 eu, 6 à 7 % bouillaient à des températures supérieures à 150° et une fraction notable bouillait à 210° environ.

Après plusieurs jours de service, le catalyseur possède encore une grande activité catalytique et l'on constate que la majeure 55 partie de l'acétate de potassium est intacte, une partie seulement étant transformée en sels d'acides gras complexes. Afin d'éviter la décomposition de ces sels d'acides gras qui s'opérerait spontanément à la température 60 de réaction si le catalyseur était chauffé à cette température, à la pression ordinaire, il est nécessaire pour amorcer la réaction d'accroître d'abord la pression, puis la température. 65

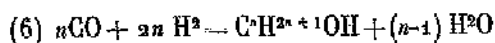
Dans ces conditions, il ne se produit qu'une décomposition insignifiante du catalyseur, ainsi qu'on s'en rend compte en faisant circuler de l'hydrogène pur sous haute pression et à température élevée. Ce n'est qu'en fai- 70 sant circuler de grandes quantités d'hydrogène pendant de longues périodes de temps qu'on peut arriver à former de faibles quantités d'alcools et d'eau. Ceci est probablement dû à une décomposition partielle du 75 sel organique qui ne peut pas se régénérer par suite de l'absence d'oxyde de carbone dans le gaz.

Ayant constaté que la formation d'alcools complexes s'opère en passant par le méthanol 80 comme composé intermédiaire et remarqué que les catalyseurs convenant pour la synthèse des alcools complexes ne sont pas très actifs dans la synthèse du méthanol, on a trouvé qu'on peut obtenir des transforma- 85 tions plus abondantes de gaz en alcools en faisant passer le gaz alternativement sur des catalyseurs pour le méthanol, par exemple la smithsonite, et sur des catalyseurs pour alcools complexes, par exemple de la smith- 90 sonite alcalinisée au moyen de sels alcalins d'acides gras. Ce résultat peut être obtenu expérimentalement soit en remplissant le même chambre de réaction de deux ou plu- 95 sieurs couches alternées des deux catalyseurs, soit en employant des catalyseurs granulés et mélangeant ensemble les deux espèces de catalyseur qui remplissent chacune leur rôle dans la synthèse, augmentant le rendement total. 100

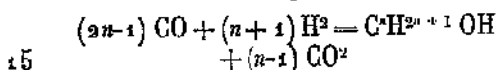
L'action sélective du catalyseur en ce qui concerne les alcools produits varie aussi suivant l'acide gras utilisé, et l'on peut obtenir un pourcentage plus élevé d'alcools com-

plexes en employant des catalyseurs très actifs. La vitesse et, surtout, la composition du gaz influencent aussi l'opération.

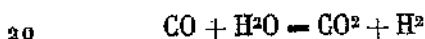
Avec des gaz très riches en hydrogène les 5 réactions qui conduisent à la formation uniquement d'alcools et d'eau sont prépondérantes :



Avec des gaz riches en oxyde de carbone 10 il se produit en même temps une formation notable de CO<sup>2</sup>. Il n'est toutefois pas probable que, ainsi que certains l'ont supposé, la réaction suivante se produise :



mais plutôt que le CO<sup>2</sup> se forme successivement par l'action de la vapeur engendrée dans la réaction (2) ou la réaction (6), donnant ainsi lieu à la réaction :



qui doit être déplacée vers la droite.

On a constaté que la présence d'un excès d'anhydride carbonique, bien qu'elle ne nuise en rien à la synthèse du méthanol, outre qu'elle conduit à une plus forte consommation d'hydrogène et à la formation de méthanol brut qui est plus riche en eau, est au contraire très nuisible dans la synthèse des alcools complexes. En employant un gaz contenant de 15 à 20 % de CO<sup>2</sup>, il se forme presque exclusivement du méthanol et de l'eau avec seulement des traces d'alcools plus complexes, lors même qu'on utilise les mêmes catalyseurs qui, en 30 l'absence de CO<sup>2</sup> ou en présence de faibles proportions de ce gaz, produisent des pourcentages élevés de ces alcools plus complexes.

En éliminant, pendant le cycle à haute pression, l'anhydride carbonique qui se forme au cours de la synthèse des alcools complexes, il est possible d'obtenir un meilleur rendement de ces derniers en même temps que l'hydrogène est mieux utilisé puisqu'il ne sert pas inutilement à former 45 de l'eau.

Alors que, en utilisant un gaz contenant environ 10 % d'anhydride carbonique, la totalité de l'eau formée pendant les réactions (2) et (6) de la synthèse des alcools com-

plexes se retrouve mélangées à ces derniers 50 pendant la condensation, en opérant en l'absence de CO<sup>2</sup> cette eau réagit avec l'oxyde de carbone et régénère de l'hydrogène pour former de l'anhydride carbonique.

En éliminant continuellement cette eau il 55 est possible de réaliser un procédé permettant d'obtenir quantitativement des alcools complexes à partir d'un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène contenant moins d'hydrogène que ne l'indiquent les réactions 60 (1) et (4) et, par suite, ressemblant davantage au gaz à l'eau normal. L'excès d'oxyde de carbone est éliminé pendant la synthèse elle-même par sa transformation en anhydride carbonique. 65

Un lavage à l'eau ne suffit pas à lui seul pour éliminer complètement l'anhydride carbonique pendant le cycle à haute pression, à moins d'employer des quantités d'eau considérables qui entraîneraient aussi des quantités importantes des autres gaz. On a trouvé qu'il peut être commode d'effectuer le lavage au moyen du même méthanol synthétique dans lequel, on le sait, l'anhydride carbonique est beaucoup plus soluble que dans 75 l'eau. De plus, l'anhydride carbonique et l'eau forment des composés à point de fusion relativement élevé, chose qui ne se produit pas entre le méthanol synthétique et l'anhydride carbonique. La détente de l'anhydride carbonique dissous peut constituer une source notable d'action réfrigérante, que l'on peut utiliser pour refroidir le gaz sous pression et pour favoriser l'absorption elle-même de l'anhydride carbonique par le méthanol utilisé pour le lavage. Le lavage des gaz par le méthanol offre aussi cet avantage d'éliminer du gaz certaines impuretés nuisibles telles que Fe(CO)<sup>5</sup>, qui, au cours de la synthèse du méthanol, peut détériorer à la longue le catalyseur, et de déshydrater le gaz. On obtient ainsi des produits plus purs et un rendement plus élevé. 80 85 90

#### RÉSUMÉ.

Procédé pour la synthèse sous pression 95 d'alcools plus complexes que le méthanol à partir de mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène, caractérisé en ce que :

1° Comme catalyseurs, on utilise des sels alcalins d'acides gras, éventuellement mélangés à des supports poreux. 100

- 2° Comme catalyseurs on utilise les sels acides gras de métaux du groupe potassium (potassium, rubidium, cassium) ou des mélanges de ces sels.
- 5 3° On emploie comme catalyseur du formiate de potassium.
- 4° On emploie comme catalyseur de l'acétate de potassium soit seul soit mélangé à du formiate de potassium.
- 10 5° On utilise comme support un catalyseur convenant pour la synthèse du méthanol.
- 6° On utilise comme catalyseur de la smithsonite calcinée imbibée de sels alcalins d'acides gras indiqués ci-dessus.
- 15 7° Au lieu d'employer un simple mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène, on utilise un mélange de ces gaz avec du méthanol synthétique.
- 8° Le catalyseur utilisé pour la synthèse 20 d'alcools complexes agit en présence d'un autre catalyseur convenant pour la synthèse unique du méthanol, par exemple de la smithsonite calcinée.
- 9° On commence l'opération avec des mélanges contenant plus de deux volumes 25 d'hydrogène par volume d'oxyde de carbone.
- 10° On utilise dans le cycle de circulation des gaz sous pression un appareil de lavage ou d'absorption pour éliminer l'anhydride 30 carbonique formé au cours de la réaction.
- 11° Les gaz sont soumis à une opération de lavage au moyen d'alcools ou de mélanges d'alcools sous pression.
- 12° Le lavage s'effectue au moyen de 35 méthanol synthétique.
- 13° Le procédé peut être rendu continu en faisant circuler et restituant au cycle, sous pression, les gaz qui restent après la catalyse, lors même que le mélange initial de gaz 40 contient moins de deux volumes d'hydrogène par volume d'oxyde de carbone.

G. NATTA.

Par procuration :

Cabinet J. BOXNET-TURBON.