

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 697.726

547

Perfectionnements ayant trait à la fabrication de composés organiques oxygénés.

M. HENRY DREYFUS résidant en Angleterre.

Demandé le 20 juin 1930, à 16^h 27^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 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.

Le fer et le cobalt sont bien connus comme catalyseurs d'hydrogénation, mais dans l'hydrogénation des composés oxygénés du carbone on considérait que la présence de ces métaux ou composés les contenant favorisait la production d'hydrocarbures tels que le méthane et nuisait à la production de composés organiques oxygénés.

L'inventeur a maintenant découvert que le cobalt et le fer peuvent être présents dans le catalyseur ou mélange de catalyseurs, sous forme d'un sel dans lequel le fer ou le cobalt est présent dans le radical acide, et que cette application du fer et du cobalt tend à diriger la réaction vers la production de composés oxygénés, et en particulier de composés oxygénés d'un ordre supérieur tel que l'alcool méthylique, par exemple de composés contenant deux ou trois atomes de carbone, tels que l'acétaldéhyde, l'alcool

éthylique, l'alcool propylique et l'acétone.

Suivant la présente invention, par conséquent, on produit des composés organiques oxygénés par l'hydrogénation catalytique de composés oxygénés du carbone en présence de fer et de cobalt sous forme de composés contenant ces métaux dans le radical acide. Par exemple, ces métaux peuvent être présents sous forme de ferrites, ferrates, cobaltites et cobaltates, et plus particulièrement sous forme des sels des métaux alcalins et alcalino-terreux tels que le sodium, le potassium, le baryum, le calcium et le magnésium et de l'aluminium.

La proportion du radical basique par rapport au radical acide peut varier et peut déterminer des variations correspondantes, dans les produits ou dans la teneur des produits en composés particuliers. Un excès du radical basique, et en particulier d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, tend à augmenter la proportion de composés organiques oxygénés supérieurs produits. L'excès peut être présent, soit à l'état combiné, par exemple sous forme d'un sel basique, soit simplement à l'état de mélange avec le sel appliqué. Il peut y avoir, par exemple, un équivalent du radical basique pour deux équivalents du radical acide de fer ou de cobalt, mais il est possible d'obtenir de

Prix du fascicule : 5 francs.

meilleurs résultats par l'application de proportions équimoléculaires ou par l'application de 1, 5, 2 ou plus de 2 équivalents du radical basique pour un équivalent du radical acide de fer ou de cobalt.

Des catalyseurs contenant les composés ci-dessus associés ou combinés chimiquement avec d'autres catalyseurs peuvent être appliqués. Par exemple, on peut appliquer des mélanges contenant le catalyseur ci-dessus mélangé, associé ou combiné chimiquement avec le zinc, le magnésium, le calcium, l'aluminium, le chrome, le molybdène, le vanadium, le manganèse, le tungstène ou l'uranium ou avec deux ou plus de deux de ces métaux, par exemple le zinc et le vanadium; le zinc et le molybdène; le zinc et le magnésium, le calcium ou l'aluminium; le chrome et le vanadium; le chrome et le manganèse; le chrome et le molybdène; ou le chrome, le manganèse ou le molybdène et le magnésium, le calcium ou l'aluminium. Les autres métaux peuvent être présents à l'état métallique ou sous forme d'oxydes ou d'autres composés.

L'un ou plusieurs quelconques des mélanges catalytiques susmentionnés ou des catalyseurs de fer et de cobalt seuls, ou mélangés entre eux, peuvent être appliqués, suivant la présente invention, conjointement avec du cuivre dont la présence, même en faible proportion, a une influence favorable sur la réaction. A titre d'alternative ou supplémentaire, comme il sera indiqué plus loin, la réaction peut être réalisée dans des récipients faits, ou garnis de cuivre.

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 volumes d'oxyde de carbone ou d'anhydride carbonique pour un volume d'hydrogène, des volumes égaux d'oxyde de carbone ou d'anhydride carbonique et d'hydrogène ou un volume d'oxyde de carbone ou d'anhydride carbonique pour deux volumes d'hydrogène. On peut d'ailleurs appliquer des mélanges contenant des proportions intermédiaires d'oxyde de carbone ou d'anhydride carbonique et d'hydrogène ou des mélanges contenant des gaz de réaction, dans des proportions situées à l'extérieur

des limites susindiquées. Des mélanges d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique peuvent bien entendu être appliqués.

Dans la mise en pratique de la présente invention, il va de soi qu'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 des 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 de l'hydrogène et d'un composé oxygéné du carbone, ou peuvent remplacer entièrement ou partiellement l'hydrogène.

La réaction suivant l'invention peut être conduite à toute température appropriée à la synthèse des composés organiques, 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 kgs ou davantage.

L'inventeur a en outre découvert que les catalyseurs ou mélanges de catalyseurs suivant l'invention peuvent être appliqués en vue de la production d'autres composés organiques oxygénés à l'aide de composés, tels que l'alcool méthylique ou éthylique ou d'autres alcools, qu'on peut obtenir en partant des composés oxygénés du carbone et de l'hydrogène. L'alcool méthylique ou d'autres composés indiqués peuvent être appliqués seuls ou conjointement avec de l'oxyde de carbone, de l'anhydride carbonique et (ou) de l'hydrogène. 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. 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 susmentionnés contenant du fer ou du cobalt et contenus dans une chambre de réaction chauffée. L'oxyde de carbone ou l'anhydride carbonique et (ou) l'hydrogène, s'il est appliqué, peuvent être mélangés avec la vapeur d'alcool méthylique de toute manière désirée. Par exemple, on peut préparer un mélange de ce genre en faisant passer les gaz sous forme de bulles à travers un récipient chauffé contenant l'alcool méthylique, ou projeter l'alcool méthylique à l'état divisé dans un courant de gaz. L'alcool méthylique ou autre composé peut être préparé par une opération préliminaire au fur et à mesure de son application dans le procédé suivant l'invention pour la production de composés organiques oxygénés supérieurs. On peut faire passer des mélanges d'oxyde de carbone ou d'anhydride carbonique et d'hydrogène ou des gaz contenant de tels mélanges à travers une 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 de l'alcool méthylique, 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 méthylique ou un autre composé susceptible d'être obtenu à l'aide de l'oxyde de carbone ou de l'anhydride carbonique et d'hydrogène, on peut appliquer des composés susceptibles de donner naissance à l'alcool méthylique, etc., par exemple le formate de méthyle, l'acétate de méthyle ou l'éther diméthylique.

Les réactions suivant l'invention peuvent être réalisées dans toutes chambres de réaction convenables. Comme on l'a dit précédemment, l'application de chambres faites ou garnies de cuivre présente des avantages, mais on peut aussi se servir de chambres 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 de 100 à 200 kgs au contact d'un catalyseur composé d'une ou plusieurs des substances suivantes :

Ferrate de baryum ;
 Perferrate de baryum, de calcium ou de sodium ;

Ferrite de sodium, de magnésium ou de potassium ; le catalyseur étant chauffé entre 250 et 350° C. Il en résulte un bon rendement en éthanol et d'alcools aliphatiques supérieurs, conjointement avec des acides et aldéhydes aliphatiques.

Exemple 2. — On fait passer du méthanol ou un mélange de méthanol et d'oxyde de carbone, d'anhydride carbonique ou d'hydrogène sous une pression comprise entre 150 et 250 kgs au contact du catalyseur de l'exemple 1 chauffé entre 250 et 400° C. Il en résulte un bon rendement en éthanol et en alcools aliphatiques supérieurs. Si le méthanol est appliqué seul ou conjointement avec de l'oxyde de carbone ou de l'anhydride carbonique (en particulier dans le cas de l'anhydride carbonique), le produit contient des composés d'un degré d'oxydation supérieur comprenant l'acide acétique, l'acétaldéhyde, l'acétate de méthyle et des acides, aldéhydes et esters supérieurs. Si le méthanol est appliqué conjointement avec de l'hydrogène, le produit est sensiblement exempt de composés de degré d'oxydation supérieur.

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 du fer ou du cobalt sous forme de composés qui contiennent ces métaux dans le radical acide. 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 ferrites, ferrates, cobaltites, cobaltates, et en particulier des ferrites, ferrates, cobaltites ou cobaltates des métaux alcalins ou alcalino-terreux ;

b. Les températures de réaction sont comprises entre 200 et 600° C, de préférence entre 250 et 350° C;

c. Les pressions appliquées sont comprises entre 50 et 200 kgs ou davantage;

d. On peut substituer à un mélange 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 du méthanol, de l'éthanol ou d'autres alcools aliphatiques, les-

15
dits composés organiques oxygénés étant appliqués en présence ou en l'absence d'oxyde de carbone, d'anhydride carbonique 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 ВЛАДКОВ, СИМОНОВ et ДРЕВУ.