

BREVET D'INVENTION.

549

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 697.896

Perfectionnements à la fabrication de composés organiques oxygénés.

M. HENRI DREYFUS résidant en Angleterre.

Demandé le 25 juin 1930, à 16^h 11^m, à Paris.

Délivré le 5 novembre 1930. — Publié le 23 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, le cobalt et le nickel 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. Mélangés avec de faibles quantités d'alcali, ces métaux donnent naissance à des mélanges contenant un trop grand nombre de produits individuels pour posséder aucune valeur commerciale.

Après une longue série de recherches faites sur la synthèse des composés organiques en partant des composés oxygénés du carbone et de l'hydrogène en présence de catalyseurs constitués par ou contenant du fer, du cobalt et du nickel ou leurs composés, l'inventeur a découvert que, loin de nuire à la production des composés organiques

oxygénés, ces métaux, s'ils sont présents sous une forme convenable, dirigent la réaction vers la production de composés organiques oxygénés particuliers. L'inventeur a plus spécialement découvert que si ces métaux existent sous forme de composés avec les oxy-acides des éléments des 2^e, 3^e, 4^e et 5^e groupes du système périodique, ou s'ils sont présents en association intime avec d'autres sels de ces oxy-acides, ils tendent à influencer la réaction vers la production de composés d'un ordre supérieur à l'alcool méthylique, et en particulier à des composés qui contiennent deux ou trois atomes de carbone, par exemple d'acétaldéhyde, d'alcool éthylique, d'alcool propylique et d'acétonc. Cette découverte est d'autant plus remarquable qu'on avait constaté que les composés contenant deux et peut être trois atomes de carbone sont absents des mélanges de réaction obtenus par synthèse en partant des composés oxygénés du carbone et d'hydrogène ou ne sont présents dans ces mélanges qu'en proportion relativement faibles.

La présente invention envisage l'application de cette découverte en ce qui concerne la présence du fer, du cobalt et du nickel sous une forme particulière dans les catalyseurs ou mélanges de catalyseurs. Suivant la présente invention, par conséquent, on

produit des composés organiques oxygénés par l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, de l'anhydride carbonique ou de mélanges de ces gaz en présence de fer, de cobalt et de nickel sous forme de composés des oxy-acides des 2°, 3°, 4° et 5° groupes du système périodique ou sous forme des métaux libres ou composés des métaux libres en association intime avec d'autres composés de ces oxy-acides.

En particulier, la présente invention envisage l'application du fer, du cobalt et du nickel sous forme de borates, aluminates, zincates, silicates et phosphates ou autres sels des oxy-acides du phosphore. Ces métaux peuvent en outre être présents sous forme de plombates, stannates, titanates, tantalates, niobates ou vanadates; ou bien ils peuvent être présents, à l'état libre ou combiné, sous forme d'une dissolution dans (ou en association intime avec) les oxy-acides de ces éléments des 2°, 3°, 4° et 5° groupes du système périodique.

Le fer, le cobalt ou le nickel sous forme des composés ci-dessus peuvent être présents dans le récipient ou chambre de réaction soit séparément, soit à l'état de mélange entre eux, soit encore à l'état de mélange ou de combinaison chimique, par exemple sous forme de sels doubles, avec d'autres métaux à l'état libre ou combiné tels que 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 à l'état libre ou combiné, 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. Par exemple, les autres métaux peuvent être présents sous forme d'oxydes ou de sels avec les oxy-acides des 2°, 3°, 4° et 5° groupes du système périodique. Des sels doubles du fer, du cobalt ou du nickel et de l'autre métal ou des autres métaux avec lesdits oxy-acides peuvent par exemple être appliqués.

L'un ou plusieurs quelconques des mélanges catalytiques susmentionnés ou des cata-

lyseurs de fer, de nickel 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. Le catalyseur ou les mélanges de catalyseurs suivant l'invention peuvent en outre être appliqués à l'état de mélange ou en association avec des ferrites, ferrates, cobaltates, cobaltites alcalins ou alcalino-terreux ou avec d'autres sels contenant le fer ou le cobalt dans le radical acide.

Il est avantageux, en vue de la production des composés oxygénés d'un ordre plus élevé que l'alcool méthylique, comme cela est envisagé par la présente invention, d'appliquer le fer, le cobalt ou le nickel en association ou combinaison chimique avec des métaux des groupes alcalins ou alcalino-terreux, par exemple du sodium, du potassium, du calcium, du baryum et du magnésium. Ces métaux alcalins ou alcalino-terreux peuvent être présents en toute proportion désirée par rapport au fer, au cobalt ou au nickel. Par exemple, ils peuvent être présents dans la proportion d'un équivalent du métal alcalin ou alcalino-terreux pour deux équivalents du fer, du cobalt et du nickel, mais on peut obtenir de meilleurs résultats en les appliquant dans une proportion relativement plus grande, telle que 1, 1,5, 2 ou plus de 2 équivalents du métal alcalin ou alcalino-terreux pour un équivalent du fer, du cobalt et du nickel. Dans ce cas encore, des sels doubles des métaux alcalins ou alcalino-terreux et du fer, du cobalt ou du nickel peuvent être appliqués.

A titre d'alternative, au lieu de faire usage du fer, du cobalt ou du nickel sous forme de simples borates, aluminates, zincates, silicates ou phosphates ou autres composés des oxy-acides des 2°, 3°, 4° et 5° groupes du système périodique, le fer, le cobalt ou le nickel peuvent être présents (le cas échéant avec d'autres métaux) sous forme de sels complexes contenant ces oxy-acides, par exemple sous forme de borosilicates, borotungstates, titano-silicates, phospho-molyb-

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

5 Le fer, le cobalt ou le nickel peuvent initialement être présents sous forme d'un sel de l'un quelconque des oxy-acides sus-mentionnés. Par exemple, le métal peut être présent sous forme des ortho-, pyro- ou
10 méta-phosphates, sous forme de phosphites ou d'hypophosphites ou sous forme d'ortho-ou méta-silicates.

Le métal et le radical acide peuvent être contenus en toutes proportions commodes
15 dans ces composés, mais on a trouvé qu'il est possible d'obtenir des résultats particulièrement avantageux par l'application d'un sel contenant le radical acide en excès sur la quantité chimiquement équivalente
20 au métal. Lorsque ces composés sont des sels acides tels que les phosphates acides, silicates acides, etc., ils peuvent être produits de toute manière commode. Par exemple, on peut les produire par une neutralisation
25 partielle de l'acide ou les produire, avant ou pendant la réaction, par un simple chauffage d'un sel de métal-ammonium de l'acide, par exemple d'un phosphate de métal-ammonium complexe. Au lieu d'un sel acide,
30 on pourrait aussi appliquer un sel normal mélangé avec l'acide, ou d'autres composés obtenus entre les métaux et les acides sus-mentionnés et contenant un excès du radical acide sur le radical métallique, par exemple
35 un silicate ferrique tel que l'anthosidérite, minéral de la formule $2FeO \cdot 9SiO_2$, l'octaborate de nickel, l'octaborate de cobalt.

Des gaz de réaction de composition variable peuvent être appliqués pour le but de cette
40 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'anhy-
45 dride 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
50 d'oxyde de carbone ou d'anhydride carbonique et d'hydrogène ou des mélanges contenant des gaz de réaction dans des propor-

tions situées à l'extérieur des limites sus-indiquées. Des mélanges d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique peuvent
55 bien entendu être appliqués.

La réaction suivant l'invention peut être conduite à toute température appropriée à la synthèse des composés organiques, par exemple comprise entre 200-250° C. et
60 400, 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
65 sous pression, par exemple sous des pressions de 50, 100, 200, 300 ou 500 kg. ou davantage.

L'inventeur a en outre découvert que les catalyseurs ou mélanges de catalyseurs
70 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
75 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
80 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
85 faire passer les vapeurs de l'alcool méthylique ou autre composé, avec ou sans oxyde de carbone ou anhydride carbonique et avec ou sans hydrogène, sur les catalyseurs sus-mentionnés contenant du fer, du nickel ou
90 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
95 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
100 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 pro-

océdé 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 diméthylque.

Dans 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 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. La présence du méthane ou d'autres paraffines ou autres hydrocarbures constitue une caractéristique importante de la présente invention. Le méthane, etc., peut, si on le désire, remplacer en tout ou en partie l'hydrogène ou lui être substitué.

Les réactions suivant l'invention peuvent être réalisées dans toutes chambres de réaction convenables. Ainsi qu'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 30 o/o d'oxyde de carbone et 65 o/o d'hydrogène est conduit sous une pression comprise entre 100 et 200 kg. au contact d'un catalyseur composé d'un ou plusieurs des composés suivants, chauffés à une température comprise entre 250 et 400° C. :

Octaborate de cobalt. 60
 Octaborate de nickel.
 Borate de cobalt et de magnésium ($2 B^{2}O^{3}$
 $(CoO MgO^{2})$).
 Meta-phosphate ferrique.
 Silicate ferrique (par exemple anthosidérite 65
 $2 FeO^{3} 9 SiO^{2}$).

On obtient un bon rendement en éthanol et en alcools supérieurs conjointement avec des aldéhydes et des acides.

Exemple 2. — Le méthanol ou un mélange de méthanol et d'oxyde de carbone, d'anhydride carbonique ou d'hydrogène est conduit sous une pression comprise entre 100 et 200 kg. au contact d'un catalyseur composé d'un ou plusieurs des composés métalliques de l'exemple 1 chauffés entre 250 et 400° C. On obtient également un bon rendement en éthanol et en alcools supérieurs. Si le méthanol est appliqué seul ou conjointement avec de l'oxyde de carbone ou de l'anhydride carbonique (en particulier de l'anhydride carbonique), l'acétaldéhyde, l'acide acétique et des acides, aldéhydes et esters supérieurs apparaissent dans le produit. Par contre, si l'hydrogène est appliqué conjointement avec le méthanol, les aldéhydes, acides et esters sont sensiblement absents du produit.

RÉSUMÉ :

1° Procédé de fabrication de composés organiques oxygénés, et plus particulièrement d'éthanol et d'alcools aliphatiques supérieurs, à l'aide de mélanges d'hydrogène et de composés oxygénés du carbone, ce procédé étant caractérisé par le fait que la réaction est réalisée en présence d'un catalyseur constitué par ou contenant du fer, du nickel ou du cobalt sous forme des composés des oxy-acides des 2°, 3°, 4° ou 5° groupes du système périodique, ou sous forme des métaux libres (ou de leurs composés) en association intime avec d'autres composés de ces oxy-acides. Ce procédé peut,

en outre, être caractérisé par les points suivants, ensemble ou séparément :

5 a. Ces métaux sont appliqués sous forme de borates, aluminates, zincates, silicates, phosphates ou autres sels des oxy-acides du phosphore.

b. Lesdits métaux sont appliqués en association ou combinaison chimique avec des métaux des groupes alcalin ou alcalino-terreux.

10 c. On fait usage desdits métaux sous forme de composés des oxy-acides contenant un excès de radical acide sur l'équivalent chimique du métal.

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

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

f. On peut encore 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, lesdits composés organiques oxygénés étant appliqués en présence ou en l'absence d'oxyde de carbone, d'anhydride carbonique et (ou) d'hydrogène.

25 30 A titre de produits industriels nouveaux, les composés organiques oxygénés préparés par le procédé suivant 1°.

HENRY DREYFUS.

Par procuration :

Société BRALDON, SIMONNOT et RIVY.