

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 698.094

550

Perfectionnements à la fabrication de composés organiques oxygénés.

M. HENRY DREYFUS résidant en Angleterre.

Demandé le 26 juin 1930, à 16^h 13^m, à Paris.

Délivré le 17 novembre 1930. — Publié le 27 janvier 1931.

(Demande de brevet déposée en Angleterre le 24 juillet 1929. — Déclaration du déposant.)

Cette invention a pour objet des perfectionnements apportés aux synthèses organiques et en particulier à la préparation de composés organiques oxygénés.

5 L'inventeur a découvert qu'on peut produire des composés organiques oxygénés en faisant réagir un hydrocarbure aliphatique, et plus particulièrement les hydrocarbures aliphatiques inférieurs tels que le méthane, 10 l'éthane, l'éthylène ou l'acétylène, avec de la vapeur d'eau, et la présente invention est basée sur cette découverte.

Il est très avantageux de faire réagir les gaz ou vapeurs en présence d'agents cataly- 15 tiques, et en particulier d'agents catalytiques constitués par ou contenant des métaux, des oxydes métalliques ou d'autres composés métalliques. La réaction peut être et est de préférence réalisée sous pression, par exem- 20 ple sous une pression de 50-100 kilogr. ou davantage, et il est très avantageux de la réaliser à des pression relativement élevées telles que 200, 300 ou 500 kilogr. ou davantage. De même, la température de la 25 réaction peut varier de températures relativement basses telles que 200° C à des températures relativement élevées telles que 700° C ou davantage. Des produits particulièrement utiles peuvent être obtenus à des 30 températures comprises entre les limites sus-indiquées, par exemple 250, 300, 350,

400 ou 500° C.

Un très grand nombre de métaux et de composés métalliques ont un effet cataly- 35 tique sur la réaction. On peut appliquer comme catalyseurs les métaux alcalino-terreux ou l'un quelconque des métaux des groupes 4, 5, 6, 7 et 8 du système périodique ainsi que l'aluminium, le magnésium 40 et le zinc. Les métaux alcalins et leurs composés sont de préférence appliqués conjointement avec d'autres métaux. Le cuivre, l'argent et l'or ont aussi un effet catalytique mais, de même que pour les composés alcalins, il est préférable de les appliquer conjointement 45 avec d'autres métaux ou composés métalliques. Comme exemples de catalyseurs métalliques susceptibles d'être appliqués pour favoriser la production de composés organiques oxygénés suivant l'invention, 50 on peut mentionner le zinc, le magnésium, le calcium, l'aluminium, le chrome, le manganèse, le vanadium, le molybdène, le titane, le fer, le nickel et le cobalt et les métaux des terres rares. Ces métaux peuvent être appli- 55 qués à l'état métallique, mais il est préférable de les appliquer sous forme d'oxydes, d'hydrates ou d'autres composés, en particulier sous forme de composés avec les métaux tels que le soufre ou l'arsenic, ou sous 60 forme des sels des oxy-acides des métalloïdes, par exemple les phosphates, silicates et ho-

Prix du fascicule : 5 francs.

rates. Il est souvent avantageux d'employer deux ou plus de deux des métaux ci-dessus ou leurs composés à l'état de mélange ou de combinaison chimique, et l'on remarquera à cet égard que les divers mélanges et composés chimiques contenant deux ou plus de deux métaux qui influencent favorablement la production de composés organiques oxygénés en partant d'oxyde de carbone ou d'anhydride carbonique et d'hydrogène sont aussi utiles pour favoriser ou conduire les réactions suivant l'invention. Comme exemples de mélanges de ce genre applicables suivant l'invention, on peut mentionner le chromate de zinc, le chromate de manganèse, la vanadate de zinc, le manganate de zinc, le tungstate de zinc ou le molybdate de zinc ou les sels correspondants d'autres métaux tels que le magnésium, le calcium ou l'aluminium. On peut aussi faire usage d'un ou plusieurs quelconque des catalyseurs ou mélanges de catalyseurs à base de cobalt, de nickel et de fer mentionnés dans les brevets anglais n^{os} 22.779/29 et 22.780/29, tous deux du 24 juillet 1929 et dans les demandes de brevets français correspondants du 20 juin 1930 ayant pour titre « Perfectionnements ayant trait à la fabrication de composés organiques oxygénés » et du 25 juin 1930 ayant pour titre « Perfectionnements à la fabrication de composés organiques oxygénés ».

Les proportions relatives des métaux du mélange de catalyseurs particulier appliqué exercent aussi une influence directrice sur le cours des synthèses. Par exemple, des métaux alcalins et alcalino-terreux peuvent être appliqués conjointement avec d'autres métaux dans toutes proportions, mais des résultats très précieux peuvent en général être obtenus par l'application de proportions équimoléculaires ou de proportions dans lesquelles le métal alcalin ou alcalino-terreux prédomine, par exemple de proportions de 1 1/2 ou 2 molécules ou davantage de métal alcalin ou alcalino-terreux pour 1 molécule d'un autre métal.

La présente invention consiste essentiellement dans la préparation de composés organiques oxygénés en partant de mélanges de ou contenant un hydrocarbure aliphatique et de la vapeur d'eau mais des résultats

particulièrement avantageux peuvent être obtenus à l'aide de méthane appliqué conjointement avec de la vapeur d'eau ou conjointement avec de la vapeur d'eau et un ou plusieurs gaz susceptibles de donner de l'oxygène, par exemple de l'oxyde de carbone ou de l'anhydride carbonique. On peut en outre ajouter aux gaz de réaction d'autres gaz capables d'exercer soit une action réductrice, soit une action oxydante. Par exemple, on peut ajouter des quantités d'oxygène, qui sont de préférence faibles en comparaison avec le volume total des gaz de réaction, de façon à produire des composés d'un ordre d'oxydation plus élevé tels que des aldéhydes, cétones ou acides. D'autre part, on peut ajouter de l'hydrogène aux gaz de réaction de façon à améliorer le rendement en composés organiques oxygénés d'un ordre d'oxydation inférieur, par exemple en alcools. L'addition de gaz inertes tels que l'azote aux gaz de réaction tend fréquemment à retarder la production de produits de décomposition gazeux indésirables.

La réaction suivant l'invention peut être réalisée dans tout appareil approprié, par exemple un appareil fait de cuivre ou d'alliages à base de cuivre, d'acier revêtu de cuivre ou d'alliages à base de cuivre, ou d'acier contenant du vanadium, du manganèse, du cobalt, du nickel, etc.

Les exemples qui suivent feront comprendre des modes de réalisation commode de l'invention, mais il est bien entendu qu'ils ne sont donnés qu'à titre explicatif et ne limitent l'invention en aucune façon.

Exemple 1. — On fait passer un mélange de vapeur d'eau et de méthane contenant environ 1 à 5 parties, en volume, de vapeur d'eau pour une partie de méthane, sous une pression de 180-250 kg. environ, sur ou en contact avec une masse catalytique composée d'un mélange de bichromate de potassium et d'oxyde de zinc (par exemple un mélange contenant de 20 à 50 p/o d'oxyde de zinc) chauffé à une température comprise entre 350 et 450° C.

On obtient un bon rendement en composés organiques oxygénés composés essentiellement d'éthanol et d'alcools aliphatiques supérieurs, la production de produits plus oxydés tels que les aldéhydes, les acides et les

cétones étant essentiellement évitée.

Exemple 2. — On fait passer un mélange de vapeur d'eau, de méthane et d'oxygène contenant environ de 1 à 5 parties, en volume, de vapeur pour une partie de méthane et 5 à 20 o/o d'oxygène par rapport à la vapeur sous une pression de 150 à 250 kg. au contact d'une masse catalytique composée d'un mélange de chromate de zinc et d'oxyde de cobalt (par exemple contenant de 20 à 30 o/o de chromate de zinc) à une température comprise entre 380 et 500° C. environ.

On obtient un bon rendement en composés organiques oxygénés composés essentiellement d'aldéhydes et d'acides aliphatiques (y compris l'acide acétique, l'acétaldéhyde et les acides et aldéhydes supérieurs) en l'absence à peu près complète d'alcools aliphatiques.

Exemple 3. — Un mélange de méthane, de vapeur d'eau et d'hydrogène contenant de 1 à 5 parties de vapeur pour une partie de méthane et de 10 à 40 o/o d'hydrogène par rapport à la vapeur est conduit sous une pression de 150 à 200 kg. environ au contact de chromate de zinc chauffé à une température comprise entre 250 et 325° C.

On obtient un bon rendement en composés organiques oxygénés composés essentiellement de méthanol et d'alcools aliphatiques supérieurs.

RÉSUMÉ :

1° Procédé de fabrication de composés organiques oxygénés, ce procédé consistant à faire réagir avec de la vapeur d'eau des hydrocarbures aliphatiques, en particulier des hydrocarbures aliphatiques inférieurs tels que le méthane, l'éthane, l'éthylène ou

l'acétylène. Ce procédé peut, en outre, être caractérisé par les points suivants, ensemble 40 ou séparément :

a. La réaction est réalisée en présence de catalyseurs constitués par ou contenant des métaux, oxydes métalliques ou autres composés métalliques. 45

b. On réalise la réaction en présence d'un ou plusieurs des métaux suivants, de préférence sous forme de leurs oxydes, hydrates ou autres composés : métaux alcalino-terreux, métaux des groupes 4, 5, 6, 7 et 8 du système périodique, aluminium, magnésium et zinc. 50

c. La température de la réaction est comprise entre 200 et 700° C. et de préférence entre 250 et 500° C. 55

d. La réaction est réalisée sous pression, et de préférence sous des pressions de l'ordre de 50-100 kg. ou davantage.

e. Un mélange de l'hydrocarbure aliphatique et de vapeur d'eau contenant de l'oxyde de carbone ou de l'anhydride carbonique est soumis à la réaction. 60

f. Le mélange de l'hydrocarbure aliphatique et de vapeur d'eau soumis à la réaction contient de l'oxygène. 65

g. Ce mélange peut encore contenir un gaz réducteur, spécialement l'hydrogène.

h. On dilue le mélange de réaction à l'aide d'un gaz indifférent tel que l'azote.

2° A titre de produits industriels nouveaux, les composés organiques oxygénés préparés par le procédé suivant 1°.

HENRY DREYFUS.

Par procuration :

Société BRANDON, SIMONOT et RINGEY