

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE.

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 705.683

3393

Procédé de synthèse de composés organiques oxygénés.

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

Demandé le 7 février 1930, à 15<sup>h</sup> 20<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 16 mars 1931. — Publié le 11 juin 1931.

[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.]

Divers catalyseurs ont déjà été décrits  
comme susceptibles d'opérer la réaction de  
l'oxyde de carbone sur l'eau en vue de la  
production de composés organiques oxygé-  
nés aliphatiques (tels que : alcools, acides,  
éthers, aldéhydes, cétones).

La présente invention comprend une nou-  
velle série de ces catalyseurs caractérisée  
par des propriétés particulièrement avanta-  
geuses au point de vue industriel.

On sait en effet qu'à côté du rôle spéci-  
fique des composants, l'action utile d'un ca-  
talyseur est largement fonction de l'état  
physique. Les résultats les meilleurs sont  
obtenus au moyen de masses catalytiques à  
pores très fins et très nombreux.

D'autre part, au point de vue industriel,  
il est essentiel que les grains de catalyseur  
présentent une cohésion et une dureté aussi  
grandes que possible.

Ce double résultat est atteint en consti-  
tuant les masses catalytiques de corps à  
structure zéolithiques, c'est-à-dire plus ou  
moins analogues aux zéolithes naturels tels  
que le lépidolithe, la bentonite, etc., ou aux  
zéolithes artificiels tels que la permutite  
commerciale.

On sait que ces corps résultent de l'union  
de sels à caractère fortement alcalin (sili-

cates alcalins, borates alcalins, etc.) avec  
des métallates (ou sels de métaux amphotè-  
res) avec ou sans addition de sels neutres  
ou sensiblement neutres (chlorures, sulfa-  
tes, nitrates, acétates métalliques, par exem-  
ple).

On sait que l'on peut préparer des cata-  
lyseurs pour la synthèse des composés orga-  
niques oxygénés en associant au moins un  
élément de la série :

1° Potassium, sodium, lithium, vana-  
dium, chrome, molybdène, manganèse, fer,  
cobalt, nickel, argent, cuivre, zinc, cad-  
mium, plomb, antimoine, bismuth, calcium,  
strontium, baryum, à au moins un élément  
de la série;

2° Glucinium, magnésium, aluminium,  
cérium, terres rares, bore, silicium, titane,  
zirconium, thorium, uranium, tungstène.

On pourra donc constituer des catalyseurs  
de nature zéolithique en employant les élé-  
ments ci-dessus et en les introduisant dans  
le zéolithe sous une forme qui s'adapte à  
leurs propriétés chimiques particulières;  
dans ce but on remarquera que les éléments :  
bore, silicium, titane, zirconium, alumi-  
nium, glucinium, forment des sels très alcal-  
ins, que les éléments : vanadium, chrome,  
molybdène, manganèse, zinc, plomb, anti-

Prix du fascicule : 5 francs.

moins, uranium, tungstène, sont amphotères et qu'enfin les éléments : potassium, sodium, lithium, magnésium, calcium, baryum, strontium, cérium, terres rares, fer, cobalt, nickel, cadmium, cuivre, argent, bismuth, thorium, forment des sels sensiblement neutres.

L'introduction des éléments catalytiquement actifs peut s'opérer suivant plusieurs modes :

1° On peut introduire tous les éléments nécessaires au catalyseur sous forme de sels neutres et constituer le reste du zéolithe au moyen de sels alcalins.

On emploiera par exemple le silicate de soude ou de potasse, le borax, etc., comme premier constituant, l'aluminate de soude ou de potasse, ou d'autres métallates comme deuxième constituant, et le mélange des sels neutres des éléments catalytiques comme troisième constituant.

2° On peut introduire un ou plusieurs éléments catalytiques à caractère acide sous forme de métallates et conserver le silicate de soude ou le borax comme premier constituant.

Les autres éléments actifs sont ajoutés sous forme de sels neutres.

3° On peut introduire un ou plusieurs éléments actifs à caractère acide sous forme de sels alcalins comme premier constituant et les autres éléments actifs sous forme de métallates ou de sels neutres.

4° On peut enfin introduire les éléments actifs à caractère alcalin sous forme de silicates, borates, etc., dans le premier constituant et les autres éléments actifs dans les métallates ou les sels neutres.

Dans chaque cas particulier, on choisira le mode d'introduction qui correspond aux diverses propriétés des éléments constitutifs du catalyseur.

On peut remarquer, en général, que l'introduction d'un élément dans le noyau du zéolithe, ou sous une forme non échangeable, lui confère une stabilité particulière, mais tend à affaiblir son action.

Au contraire, les éléments introduits sous forme de sels neutres sont les plus actifs et les plus fragiles.

Toutefois, cette remarque ne s'applique pas au cas où les catalyseurs zéolithiques

sont soumis avant emploi à un traitement produisant une réduction, déshydratation ou transformation. Dans ce cas particulier la constitution chimique du zéolithe se trouve profondément transformée, bien que sa structure physique se conserve et tous les modes d'introduction paraissent sensiblement équivalents.

Les zéolithes ainsi constitués peuvent être préparés soit par fusion, soit par précipitation.

Lorsque la précipitation a lieu au sein de l'eau il est avantageux de conserver un milieu alcalin au cours de l'opération en versant les métallates, puis les sels, dans la solution du premier constituant.

Comme on le sait, les zéolithes sont détruits en milieu acide au tournesol, on a trouvé que leurs propriétés catalytiques dépendent beaucoup du  $P_n$  final de la précipitation. Par exemple, des zéolithes à base de lithium sont complètement inactifs si la précipitation se termine à  $P_n = 10$  et possèdent une activité maximum à  $P_n = 7$ .

La cohésion et la dureté augmentent parallèlement à l'activité.

D'une façon générale on aura avantage à terminer les précipitations très exactement à  $P_n = 7$  à  $20^\circ$  ou à un  $P_n$  correspondant si la température est différente.

Après filtration et lavage, le zéolithe sera séché progressivement, à  $100^\circ$  par exemple, puis porté lentement à la température de réduction de traitement ou de catalyse. Ces opérations seront effectuées avec des précautions particulières étant donné la grande activité de ces catalyseurs. Par exemple, lorsque le zéolithe contient des métallates à éléments réductibles, une réduction directe sous pression annule presque entièrement l'activité.

La réduction sera avantageusement commencée à basse température ( $200^\circ$  par exemple pour les zéolithes au cuivre ou au manganèse) à la pression ordinaire, avec un gaz contenant 5-10 0/0 d'oxyde de carbone dilué dans un gaz inerte. Elle pourra ensuite être poursuivie sans inconvénient sous pression ( $600-900^\circ$  atm.) et à plus haute température ( $300-500^\circ$ ).

*Exemple 1.* — On dissout 10 kgs. de permanganate de potasse dans 1.200 litres

d'eau, on ajoute 8 kgs. de soude caustique et l'on réduit par 7 litres d'alcool à froid. On ajoute au manganate formé une solution de 4 kgs. de borax, puis une solution acétique de :

5 5 kg. 500 de carbonate de cérium industriel;  
8 litres d'acétate d'alumine à 8° Bé;  
1 kg. de malachite

10 en agitant vigoureusement.

On ajoute ensuite à  $P_n = 7$  au moyen d'un peu d'acide acétique ou formique (3 à 4 litres).

On essore, lave et sèche à 100°.

15 On réduit les grains concassés par le CO à 10 0/0 à 200°, puis par le CO à 80 0/0 sous 500 atm. en élevant la température jusque vers 300-350°.

On fait passer à une vitesse volumétrique 20 5.000-10.000 un mélange de 3 CO + 2H<sup>2</sup>O et l'on recueille une solution d'éthers gras et d'alcools, représentant un coefficient de transformation de 40-50 0/0.

Exemple 2. — On dissout 1 kg. 200 de 25 borax et 9 kgs. d'aluminate de soude dans 800 litres d'eau et l'on amène à 0° C. au moyen de glace; on ajoute la solution formique suivante, refroidie également à 0° :

30 Carbonate de lithium précipité... 0 kg. 555  
Carbonate de potasse sec..... 0 kg. 210  
Formiate de thorium cristallisé. 2 kg. 350  
Acétate d'alumine 8° Bé..... 2 litres.

On amène à  $P_n = 7.5$  avec un peu d'acide formique, essore, lave et sèche à 35 100°; aucune réduction préalable n'est nécessaire. Le catalyseur concassé est chauffé dans un courant de CO saturé de vapeur d'eau, sous 900 atm. et à 270-280°, à une vitesse volumétrique de 2.000-5.000, on re-

cueille une solution à 20 0/0 d'acide acétique et homologues représentant une transformation de 10 0/0 environ.

#### RÉSUMÉ :

1° Procédé pour la fabrication de com- 45  
posés organiques oxygénés par action de l'oxyde de carbone sur l'eau à l'état de fluide en présence de catalyseurs, caracté-  
risé par l'emploi comme catalyseurs de zéolites artificiels résultant de l'union de sels 50  
à caractère fortement alcalin avec des métallates ou sels de métaux amphotères, avec ou sans addition de sels neutres ou sensiblement neutres;

2° Forme d'exécution du procédé suivant 55  
1° consistant à employer comme catalyseurs des zéolithes artificiels préparés en milieu alcalin avec un  $P_n$  compris entre 8 et 6,8 et de préférence très voisin de 7 en fin d'opération, à 20°, ou au  $P_n$  correspondant 60  
si la température est différente;

3° Forme d'exécution du procédé suivant 1°, consistant à employer comme catalyseurs les corps résultant de la réduction en deux 65  
phases de zéolithes artificiels contenant des composés réductibles, la première phase de la réduction ayant lieu à température peu élevée et voisine de 200° sous pression at-  
mosphérique et avec du gaz réducteur dilué et la seconde phase ayant lieu à tempé- 70  
rature plus haute comprise entre 300° et 500°, sous pression et avec du gaz réducteur concentré.

#### SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE LA GRANDE PAROISSE, AZOTE ET PRODUITS CHIMIQUES.

Par procuration :

Cabinet J. BONNET-LAURION.