

MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE ET DU TRAVAIL.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 860.289



Composés oxygénés du carbone.

Société dite : RUHRCHENIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 18 septembre 1939, à 14^h 30^m, à Tours.

Délivré le 24 septembre 1940. — Publié le 10 janvier 1941.

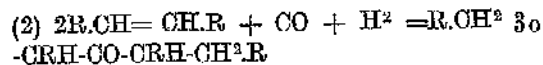
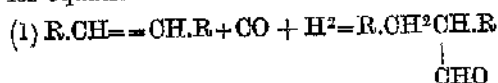
(3 demandes de brevets déposées en Allemagne les 19 septembre 1938, 22 et 22 avril 1939. —
Déclaration du déposant.)

L'invention concerne la préparation de composés oxygénés du carbone et plus particulièrement de composés oxo avantageux, tels que les aldéhydes et les cétones et des composés hydroxy, tels que les alcools.

Un des objets de l'invention consiste à préparer ces composés oxygénés en partant de composés organiques contenant des liaisons doubles oléfiniques et faisant agir sur eux l'oxyde de carbone.

D'autres objets de l'invention apparaîtront au fur et à mesure de la description qui en est donnée ci-après.

On a découvert que les composés de carbone contenant des liaisons doubles oléfiniques peuvent être transformés en composés oxo par addition de groupes carbonyle —C=O . A cet effet, on fait agir l'oxyde de carbone, éventuellement on mélange avec l'hydrogène, en présence d'un catalyseur approprié, sur les composés du carbone non saturés de départ, de préférence sous une pression d'au moins 20 atmosphères et en élevant modérément la température par exemple de 50 à 200°. Des aldéhydes et des cétones se forment principalement suivant les équations fondamentales suivantes :



dans lesquelles R désigne l'hydrogène ou des radicaux organiques semblables ou différents.

Si on opère sous une pression suffisamment forte d'au moins 50 atmosphères, la réaction s'accomplit, en fournissant des rendements pratiquement utilisables, à des températures ne dépassant pas 50 à 100° par exemple, auxquelles l'oxyde de carbone ne se décompose pas sensiblement par réduction, de sorte que le groupe carbonyle n'est pas détruit dans la réaction de condensation et qu'il se forme principalement des composés oxo, tels que les aldéhydes et les cétones ou les dérivés de ces composés oxo, qui peuvent se former dans les conditions dans lesquelles on opère, sans formation appréciable de méthane.

Si on opère sous une pression plus faible, la température doit être choisie plus élevée, mais alors une partie de l'oxyde de carbone risque de se décomposer par réduction, avec formation d'hydrocarbures et d'eau et/ou d'anhydride carbonique. Une autre partie de l'oxyde de carbone se condense avec les composés organiques non saturés de départ, de sorte que le produit de la réaction se compose d'hydrocarbures, de dérivés oxy-

Prix du fascicule : 10 francs.

général des hydrocarbures et d'eau, si par exemple on opère sous une pression d'1 à 10 atmosphères environ et à une température d'environ 180°. Ces dérivés oxygénés des hydrocarbures consistent généralement en composés oxo et hydroxy en proportions qui dépendent des catalyseurs employés et des conditions de l'opération.

Comme composés du carbone non saturés de départ, on peut employer tout d'abord des hydrocarbures oléfiniques gazeux, liquides ou solides, tels que l'éthylène, le propylène ou le butylène ou les homologues supérieurs ou même les homologues les plus élevés connus de cette série. On peut encore employer les cyclo-oléfiniques ou les naphthènes non saturés, ou des hydrocarbures aliphatiques mixtes, c'est-à-dire des hydrocarbures aliphatiques qui contiennent des radicaux aromatiques, par exemple le styrol $C^6H^5.CH=CH^2$, ou les hydrocarbures de la série du terpène, tels que le limonène ou le pinène, ou des produits de substitution de ces hydrocarbures non saturés, par exemple des alcools non saturés, des aldéhydes, cétones, acides ou dérivés halogénés, qui, par condensation avec l'oxyde de carbone, se transforment respectivement en céto alcools ou oxy aldéhydes, ou dicétones, cétoaldéhydes, dialdéhydes, dicétones, acides aldéhydiques, acides cétoniques, ou aldéhydes cétones ou acides halogénés.

Au lieu de l'oxyde de carbone pur, on peut employer des gaz contenant de l'oxyde de carbone accompagné d'autres éléments gazeux. De préférence on emploie des gaz contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, tels que le gaz à l'eau, mais on peut aussi employer des mélanges plus riches ou plus pauvres en oxyde de carbone par rapport à l'hydrogène que le gaz à l'eau.

La condensation de l'oxyde de carbone avec les composés non saturés du carbone s'effectue de préférence en présence de catalyseurs d'hydrogénation. Les métaux du huitième groupe de la table périodique, en particulier le fer, le cobalt et le nickel, se sont montrés particulièrement avantageux à cet effet, et on peut augmenter leur efficacité catalytique en y ajoutant des agents activateurs, tels que les oxydes et hydroxydes

des métaux alcalins, ou du chrome, manganèse, aluminium, thorium ou magnésium. Les catalyseurs peuvent être employés sous forme solide et par exemple à l'état de fine division, déposés sur des supports, tels que le Kieselguhr, et dans ce cas on peut faire passer les composés à faire réagir sur les catalyseurs, sous forme de gaz ou de vapeurs. Mais il est possible aussi de faire agir les catalyseurs en phase liquide et de les mettre en suspension par exemple dans une liqueur inerte, telle que l'huile de paraffine saturée ou le benzène, ou dans les composés du carbone non saturés, liquides à faire réagir et d'amener en contact avec cette suspension du catalyseur, en faisant croître la pression, le gaz ou le mélange de gaz contenant l'oxyde de carbone.

Il existe pour chaque catalyseur une certaine température limite, telle que sous une pression déterminée il se forme en majeure partie ou exclusivement des composés oxo, au-dessous de cette température critique, tandis que sous la même pression, les alcools commencent à se former à cette température critique et que leur quantité augmente au fur et à mesure de l'élévation de la température. La température limite dépend aussi de l'excès d'hydrogène existant et de la durée de la réaction, ainsi que de la nature du composé non saturé traité.

La température limite correspondant à un catalyseur formé de cobalt à l'état de fine division est comprise dans l'intervalle de 100 à 140°. On obtient principalement ou exclusivement des composés oxo avec ce catalyseur en partant de l'éthylène, du propylène ou des homologues supérieurs à points d'ébullition compris par exemple entre 40 et 200°, ou des hydrocarbures oléfiniques à points d'ébullition encore plus élevés contenus dans l'huile Diesel, ou de composés similaires, en opérant à des températures inférieures à 100 à 120°, tandis qu'au-dessus de 120 à 140°, les proportions d'alcools correspondants formés augmentent.

Le rendement en composés oxygénés du carbone est relativement faible à basse pression et augmente lorsque la pression croît, la température restant la même. La proportion de réactifs transformés augmente même à basse pression, lorsqu'on

élève la température. Cependant, si la température est plus élevée, on obtient en même temps en quantités croissantes, les produits hydrogénés des oléfines et des composés oxo et finalement de l'oxyde de carbone. On obtient donc avec les oléfines des hydrocarbures saturés, avec les composés oxo des alcools et à température encore plus élevée, avec l'oxyde de carbone des hydrocarbures. On choisit donc la température suivant les produits qui doivent être formés ou qu'on désire obtenir, dans chaque cas particulier. On doit éviter d'opérer à des températures assez élevées pour que le produit cherché soit déjà décomposé ou que les composés oléfiniques de départ ou même l'oxyde de carbone se décomposent, avec formation de carbone ou d'hydrocarbures, et ne puissent plus réagir entre eux suivant les formules indiquées ci-dessus. Si on emploie des catalyseurs particulièrement actifs, on obtient des rendements satisfaisants en composés oxo et/ou hydroxy, même si on opère sous des pressions relativement faibles et à des températures relativement basses. En règle générale, on n'opère pas au-dessous de 40° environ et à cette basse température, la pression est supérieure à 100 ou même à 300 atmosphères, dans le cas où on fait passer les gaz ou vapeurs de la réaction sur les catalyseurs. Mais si les réactifs sont renfermés dans un autoclave, une pression d'environ 20 atmosphères peut être suffisante même à la basse température précitée, car au bout de 10 à 20 heures par exemple, on obtient un rendement abondant en composés oxygénés. Si on fait passer le gaz à faire réagir sur des catalyseurs particulièrement actifs, une pression modérée d'environ 40 atmosphères est suffisante avec une température d'environ 40°, mais on peut augmenter notablement le rendement par une augmentation correspondante de la pression.

En général, le rendement est d'autant plus fort que la durée de la réaction est plus longue, c'est-à-dire que le temps pendant lequel les réactifs restent en contact dans les conditions de la réaction avec le catalyseur est plus long. Si on maintient les réactifs en contact avec le catalyseur pendant très longtemps par rapport aux

conditions de température et de pression de l'opération, il peut arriver que des réactions secondaires s'accomplissent et que les aldéhydes déjà formés se condensent.

On a constaté que dans certaines conditions il est avantageux d'extraire rapidement les produits primaires de la réaction, lorsqu'on fait passer les réactifs à l'état de gaz ou de vapeurs sur le catalyseur. On peut ainsi augmenter la durée de la réaction, c'est-à-dire le temps pendant lequel les réactifs sont en contact avec les catalyseurs, sans que les produits primaires restent en contact avec les catalyseurs et soient exposés aux conditions de température et de pression de la réaction, pendant un temps suffisant à la formation de produits désavantageux. On arrive à ce résultat en recyclant le gaz de la réaction et en extrayant les produits primaires de la réaction, avant que le gaz revienne en contact avec les catalyseurs.

Pour tenir compte des composés très différents qu'on peut employer comme matières premières servant à la préparation des composés oxygénés du carbone, et des marges considérables de températures et de pressions que l'on peut choisir avec ces différents composés et les différents catalyseurs employés, on peut faire varier la durée de la réaction entre des limites très étendues, par exemple, entre quelques secondes et plusieurs heures. Cependant tout spécialiste est à même de choisir les conditions les plus avantageuses qui conviennent à chaque matière première employée, s'il applique avec discernement les principes exposés en détail dans la présente description.

On peut donc préparer suivant l'invention par exemple les composés suivants : aldéhyde propylique et alcool propylique normal en partant de l'éthylène ; aldéhyde butylique normale et iso et alcool butylique normal et iso en partant du propylène ; aldéhyde 2-méthyl valérique, aldéhyde 2-éthyl butyrique, alcool 2-méthyl valérique et alcool 2-éthyl butyrique en partant du 2-pentène ($\text{HC}^2\text{-CH}=\text{CH-CH}^2\text{-CH}^3$). On peut aussi faire réagir l'oxyde de carbone et l'hydrogène, en présence de catalyseurs d'hydrogénation, sur des corps, tels que l'alcool

alkylique, le géraniol, l'aldéhyde acrylique, l'alcool crotonique et l'aldéhyde crotonique, le méthyl-heptenone $(\text{CH}^3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{COCH}^3$, l'oxyde de mésityle $(\text{CH}^3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{COCH}^3$, le phorone, $\text{CH}^3-\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}^3)_2$, l'ionone, le styrol, l'aldéhyde cinnamique et l'alcool cinnamique, le stilbène $\text{C}^6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}^6\text{H}_5$, ou l'engénol.

Les composés oxygénés préparés suivant l'invention ont une grande importance au point de vue technique. Les composés oxo servent principalement de matières premières pour d'autres transformations et par exemple pour la préparation des acides gras. Les alcools sont avantageux comme agents de mouillage ou comme solvants par exemple dans l'industrie des vernis.

Exemple 1. — On fait passer dans un tube à réaction rempli d'un catalyseur au cobalt-thorium, se composant de 100 parties de cobalt, 15 parties de thorium et 200 parties de Kieselguhr, à raison de 400 à 500 gr. par litre, à une température de 90 à 100° et sous une pression de 100 atmosphères, un mélange d'éthylène, d'oxyde de carbone et d'hydrogène en proportions comprises entre 1 : 1 : 1 et 2 : 1 : 1. On dissipe la chaleur de la réaction assez rapidement pour que la température du traitement puisse être maintenue constante à 1 ou 2° près. A cet effet le tube de réaction peut être disposé par exemple dans un bain-marie ou un bain d'huile. Si on fait passer 100 litres normaux du mélange gazeux, c'est-à-dire la quantité qui à la température ambiante et à la pression atmosphérique occupe un volume de 100 litres par heure, dans un volume de catalyseur d'un litre, on obtient 300 à 400 grammes de produits liquides avec 1.000 litres normaux du mélange de gaz initial. Aucun produit gazeux secondaire ne se forme en quantité appréciable. Comme le gaz final ne s'enrichit qu'en gaz inertes, tel que l'azote, s'il existe, il peut servir à une autre réaction de condensation, s'il y a lieu, après correction de la concentration et des proportions relatives des trois éléments de la réaction. On peut aussi faire passer le gaz dans la chambre de réaction et des dispositifs réalisant la séparation des composés oxygénés sous forme de cycle continu, et on peut encore augmenter le rendement

de cette manière par exemple jusqu'à 700 gr. de produits liquides par 1.000 litres normaux. Les produits liquides obtenus peuvent être séparés par une simple opération de fractionnement en :

40 % d'aldéhyde propionique ;
20 % de cétone diéthylique, et
40 % d'aldéhydes et cétones à points d'ébullition plus élevés ou d'autres composés oxygénés.

Exemple 2. — On met en suspension un catalyseur au Kieselguhr et au cobalt-thorium réduit dans une huile de térébenthine, dont 90 % distillent au-dessous de 170°, en proportion de 10 à 20 gr. de catalyseur par litre d'huile. On expose cette suspension à l'action du gaz à l'eau contenant 50 % en volume d' H^2 , 45 % de CO et 5 % $\text{N}^2 + \text{CO}^2$, sous une pression atteignant environ 200 atmosphères au-dessus de la pression normale. On agite vivement le mélange à une température de 120 à 140° pendant trois heures. Pendant ce traitement, l'huile de térébenthine absorbe 135 litres normaux d'oxyde de carbone et à peu près la même quantité d'hydrogène par kilogramme d'huile, tandis que son poids spécifique augmente de 0,863 à 0,942. Le produit de la réaction contient 7,3 % d'oxygène et possède toutes les caractéristiques de la réaction des aldéhydes, et par exemple réagit simplement avec le bisulfite de sodium. Le produit de la réaction paraît contenir une aldéhyde dérivée du pinène.

Exemple 3. — On peut aussi traiter de la manière indiquée dans l'exemple 2, au lieu de l'huile de térébenthine, une huile de graissage synthétique, obtenue par condensation des oléfines sous l'action du chlorure d'aluminium et possédant un indice d'iode égal à 87 et un poids spécifique égal à 0,852. Si on expose 1 kg. de cette huile de graissage pendant trois heures environ à une température de 120° et sous une pression de 125 atmosphères, elle absorbe 20 litres normaux de CO et à peu près la même quantité d' H^2 . Le poids spécifique augmente jusqu'à 0,860 et la masse visqueuse contient des composés aldéhydiques, qui, suivant les essais effectués, peuvent être réduits par l'hydrogène à l'état d'alcools extrêmement visqueux.

Les composés oxo obtenus par exemple suivant les exemples 1 à 3 peuvent être réduits ensuite à l'état des alcools correspondants. Cette réduction peut s'effectuer dans le même vase de réaction et avec les mêmes catalyseurs, par exemple en modifiant la température, la teneur en hydrogène ou la pression. Mais la réduction peut aussi être effectuée avec d'autres catalyseurs réducteurs et dans des vases de réaction différents.

Mais on peut aussi obtenir suivant l'invention des alcools primaires et secondaires directement en partant des composés du carbone non saturés énumérés ci-dessus, en faisant agir l'oxyde de carbone, ainsi que le montre l'exemple suivant :

Exemple 4. — On fait passer un mélange d'éthylène, d'oxyde de carbone et d'hydrogène en proportions comprises entre 1 : 1 : 1 et 1 : 1 : 2, sous une pression de 100 atmosphères et à une température de 200°, avec un débit horaire de 100 litres normaux du mélange gazeux, dans un litre d'une chambre de catalyse, remplie avec 800 à 1.000 gr. par litre d'un catalyseur au cobalt, préparé en imprégnant des grains de pierre ponce d'un diamètre moyen de 1 à 3 mm., avec les nitrates de cobalt, cuivre et thorium en proportions approximatives de 100 parties de Co, 3 parties de Cu et 18 parties de ThO² et en grillant ensuite et réduisant ces nitrates. On obtient 250 gr. de produits liquides pour 1.000 litres normaux du mélange gazeux passant dans la chambre de catalyse et 70 % de ces produits liquides sont de l'alcool propylique normal.

Exemple 5. — On fait passer un mélange de 25 % en volume de propylène et 75 % en volume de gaz à l'eau, contenant un rapport CO/H² d'environ 1 : 1, à 180°, sous une pression de 150 atmosphères sur un catalyseur grillé réduit par H² à 350° et se composant de 100 parties de Co, 35 parties de Cu, 33 parties de ThO² et 200 parties de pierre ponce. Le débit de gaz est de 100 litres normaux de gaz par heure pour un volume d'un litre de catalyseur. Pour réaliser un mélange parfait des gaz de la réaction, on opère dans un vase résistant à la pression chauffé au-dessus de la température critique du propylène à une température de 100 à 110°.

En une passe on obtient avec un mètre cube normal d'un mélange de propylène-gaz à l'eau, à une température de la réaction de 180°, environ 110 gr. de produits liquides. Dans les conditions indiquées, on n'a pas observé d'hydrogénation du propylène chargé à l'état de propane et par suite de perte. Comme Co et H² sont consommés exactement en proportion de 1 : 1, la composition du gaz à l'eau reste en principe constante en vue d'une nouvelle passe.

Le produit se compose de 80 % d'aldéhyde butylique normale et iso. Il contient encore 6 à 8 % de butanol.

RÉSUMÉ.

Procédé de préparations de composés oxygénés du carbone caractérisé par les points suivants ensemble ou séparément :

1° On fait agir l'oxyde de carbone en présence d'un catalyseur d'hydrogénation sur un composé contenant une liaison double oléfinique ;

2° On fait agir en même temps l'hydrogène ;

3° La réaction s'accomplit sous pression élevée ;

4° Elle s'accomplit en élevant la température ;

5° Le catalyseur consiste en au moins un métal du huitième groupe de la table périodique ;

6° Le catalyseur est activé par un oxyde métallique ;

7° Les composés oxygénés du carbone ainsi obtenus sont des composés organiques oxo ;

8° Pour obtenir des composés organiques hydroxy, on réduit les composés oxo ainsi obtenus ;

9° On fait réagir l'oxyde de carbone et l'hydrogène en présence d'un catalyseur au cobalt activé sur une oléfine ;

10° L'oléfine est l'éthylène ;

11° La réaction s'effectue sur l'huile de térébenthine ;

12° On sépare les composés oxygénés formés et on fait repasser le reste du mélange sur le catalyseur ;

13° Le catalyseur d'hydrogénation est

[860.289]

— 6 —

mis en suspension dans une liqueur inerte;

14° Il est mis en suspension dans une

liqueur contenant un composé organique possédant une liaison double oléfinique.

5

Société dite :

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procureurs :

SIMONOT et RING.