



**Procédé de traitement des produits de la réaction catalytique de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène.**

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT et Société dite : LURGI GESELLSCHAFT FÜR WARMETECHNIK M. B. H. résidant en Allemagne.

Demandé le 30 juin 1950, à 13<sup>h</sup> 30<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 10 décembre 1952. — Publié le 25 février 1953.

Dans la synthèse des alcools et le cas échéant des hydrocarbures par transformation catalytique de mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène sous pression élevée par exemple 5 atm. et plus, sur des catalyseurs, qui contiennent des métaux du groupe du fer, surtout du fer, ou bien dans la préparation catalytique d'hydrocarbures et de sous-produits oxygénés à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène, on obtient des mélanges de composés chimiques de groupes différents qui doivent être séparés les uns des autres et purifiés. Ainsi ces produits présentent l'inconvénient d'avoir par exemple une odeur désagréable qui provient du fait qu'ils contiennent une faible teneur en composés oxygénés non saturés.

On peut transformer ces corps non saturés, par hydrogénation, en composés saturés ayant une odeur agréable et par là améliorer leur qualité. Pourtant ce procédé présente l'inconvénient qu'on hydrogène en même temps une partie des oléfines présentes et par là diminue la valeur des produits de synthèse. En règle générale toutefois, on sépare les alcools et les hydrocarbures, dans ce cas la séparation a lieu au choix, par exemple par extraction ou par distillation azéotropique. Ainsi cet inconvénient est évité. Dans ce cas, il reste cependant une partie des impuretés oxygénées dans les hydrocarbures. Leur élimination est dans certains cas nécessaire. Il faut alors une ou plusieurs opérations successives. Pour les usages indiqués ci-après, les hydrocarbures, après séparation des composés organiques oxygénés, peuvent être employés directement : emploi comme carburant, comme matières premières pour l'oxosynthèse, l'oxydation, la sulfochloruration et des opérations analogues.

Cependant, dans tous les procédés de séparation, la majeure partie des impuretés passe avec les alcools et rend ceux-ci, du fait de l'odeur pénétrante propre aux impuretés, inaptes à la plupart des emplois. D'autres mesures pour la purification des alcools sont donc nécessaires.

En elle-même, la séparation des impuretés oxygénées dans la couche alcoolique n'est pas gênante. Elle a même une action favorable pour autant que, à partir de ces impuretés, prennent naissance par une réduction appropriée, d'autres alcools. Il s'est révélé que le rendement en alcools, lors d'une orientation appropriée des réactions est après l'hydrogénation plus élevé qu'avant, tandis qu'en même temps, les impuretés ont disparu.

Suivant l'invention, le produit de la synthèse est soumis à une séparation sélective, par exemple une extraction, une distillation azéotropique, ou une distillation extractive, dans le but de séparer les composés oxygénés des corps non-oxygénés. L'extrait, duquel on a le cas échéant séparé par un solvant l'agent d'extraction provenant de l'extraction ou de la distillation azéotropique ou les composants de l'agent capteur générateur de l'azéotrope, est hydrogéné, par l'hydrogène, en présence de catalyseurs. Par là, les impuretés oxygénées en substances, avant pénétrante et se transforment en substances, ayant une bonne odeur, composées en majeure partie d'alcools.

Pour l'extraction, on peut employer les agents d'extraction les plus variés bien connus. Outre le méthanol et ses mélanges avec l'eau, des composés, comme l'éthanol, les polyols, comme le glycol, la glycérine, le butanediol et les corps analogues, ou comme les acétates ou les formiates, conviennent bien. Dans ce cas, on peut employer, pour toute la zone d'ébullition ou pour la fraction à traiter suivant l'invention un agent d'extraction unique et travailler avec un ou plusieurs étages d'extraction mais on peut aussi bien opérer avec deux ou plusieurs agents d'extraction et deux ou plusieurs étages d'extraction. Par exemple on peut décomposer un mélange d'hydrocarbures et d'alcools provenant de la synthèse en fractions bouillant dans les intervalles 70-180, 180-220, 220-350° C et traiter chacune de ces fractions avec un agent d'extraction particulier. La séparation de l'agent d'extraction a lieu de pré-

férencé par distillation de la manière bien connue. L'extraction est avantageusement réalisée à contre-courant. Après élimination de l'agent d'extraction, l'extrait contenant les produits oxygénés est soumis conformément au but poursuivi seulement à une réduction en hydrogénation douce. Pour cela c'est le catalyseur cuivre-oxyde de chrome qui se révèle le meilleur de tous. L'hydrogénation est conduite sous pression élevée par exemple 200 atm. et à une température telle que les impuretés oxygénées soient précisément transformées en alcools, sans que les alcools déjà présents dans le mélange soient touchés. Avec un catalyseur préparé par décomposition de chromate de cuivre et d'ammonium et contenant du baryum, on obtient à 220° C et sous une pression de 225 atm., une action intéressante. On peut aussi opérer entre autres à des températures plus élevées par exemple jusqu'à 270° C et à des températures plus basses descendant jusqu'à 150° C. On peut aussi utiliser des catalyseurs qui contiennent à l'état finement divisé du nickel, du cuivre et d'autres composants appropriés pour l'hydrogénation catalytique.

Pour l'hydrogénation, on peut faire passer, sur le catalyseur, les substances à traiter à l'état de vapeur ou de liquide. Dans le cas de liquides à bas point d'ébullition, le premier procédé est souvent le meilleur. On peut aussi diluer les substances à hydrogéner avec des solvants, par exemple du dioxane.

Comme source d'hydrogène, on peut utiliser les mêmes que pour le gaz de synthèse. Ainsi on peut transformer ce dernier par conversion sur un catalyseur, avec de la vapeur d'eau suivant l'équation  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ , éliminer le gaz carbonique par lavage à l'eau sous pression, enlever l'oxyde de carbone restant à l'aide d'une liqueur au cuivre et utiliser l'hydrogène pur ainsi obtenu sous forme comprimée. Mais on peut aussi, après élimination, par lavage, des composants inertes ou gênants, soumettre le gaz restant provenant de la synthèse, à une décomposition thermique, éventuellement avec addition de vapeur d'eau, auquel cas prend naissance un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène. Ce dernier est transformé comme il est décrit ci-dessus en hydrogène pur et utilisé après compression.

Après l'hydrogénation, les liquides traités contiennent encore de l'hydrogène en excès qui peut être récupéré. Dans de nombreux cas, il est plus avantageux de réaliser la séparation de l'hydrogène seulement après un refroidissement du liquide. Il

Étage..... 1

Quantité d'eau rapportée au méthanol..... 0,2

La température de marche est de 20° C. L'extrait contenant les composés organiques oxygénés est traité par distillation. L'extrait ainsi débarrassé de

peut aussi être détendu en plusieurs étages et être recyclé à l'état partiellement comprimé.

Les solutions aqueuses obtenues dans la synthèse peuvent aussi être traitées de la même manière, par exemple de telle sorte que l'on sépare les alcools de leur solution aqueuse par distillation de la manière bien connue, ou bien que l'on soumet à l'extraction le liquide aqueux à l'aide d'un solvant insoluble dans l'eau, en pratique un solvant oxygéné, et qu'on soumet de même, à une hydrogénation douce, l'extrait avantageusement débarrassé du solvant, ou le distillat exempt d'eau. On obtient alors, au lieu de mélanges difficiles à traiter d'aldéhydes ou produits analogues, qui sont présents à côté des alcools, essentiellement uniquement des alcools. Le traitement du mélange obtenu à partir de l'eau de réaction peut, suivant l'invention, être entrepris en même temps que celui des alcools isolés du produit de synthèse non aqueux.

*Exemple 1.* — On envoie au gaz à l'eau, bien débarrassé des composés sulfurés, des substances génératrices de résines et autres matières gênantes et contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène dans le rapport volumétrique 1 : 1,1, sous une pression de 25 atm sur un catalyseur qui amène sous une forme active par fusion de fer pur, avec des additions de 2,5 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et 0,4 de  $\text{K}_2\text{O}$ , suivie de réduction dans un courant d'hydrogène. La température de synthèse est de 182° C et le rapport du volume du catalyseur au volume de gaz passant par heure est de 1 : 120. Le gaz sortant de la catalyse est refroidi. Le condensat, qui se forme alors, se sépare en deux couches, une couche huileuse et une couche aqueuse. La couche huileuse est soumise à la distillation et on recueille les fractions bouillant entre 135 et 380° C. Elles contiennent en moyenne 52 % d'alcools, à côté d'environ 0,8 % d'acides, 4,6 % d'esters et 2,5 % d'aldéhydes et de cétones, le reste étant essentiellement des hydrocarbures. Ce mélange est ensuite traité par extraction avec du méthanol. Pour l'extraction, à contre-courant, on utilise un extracteur à sept étages travaillant en continu, alimenté d'un côté avec le mélange à extraire et de l'autre avec du méthanol. On introduit, pour un volume de la fraction contenant de l'alcool, 4 vol de méthanol. Pour obtenir la séparation en couches et pour augmenter la sélectivité, on ajoute, au cours de l'extraction en sept étages de faibles quantités d'eau au méthanol. Les quantités d'eau ajoutées, au côté de l'entrée de méthanol sont pour chacun des étages environ :

Étage.....	1	2	3	4	5	6	7
Quantité d'eau rapportée au méthanol.....	0,2	0,3	0,4	0,4	0,7	0,7	0,9 p. 100, en Vol.

L'agent d'extraction contient alors 95-99 % des composés organiques oxygénés présents dans les produits de synthèse huileux. Les composés oxygé-

nés non alcooliques sont passés, dans la proportion de 80 %, dans l'extrait.

On envoie celui-ci sur un catalyseur d'hydrogénation avec de l'hydrogène sous 120 atm, préparé d'après les prescriptions d'Adkins (chromite de baryum et de cuivre, brevets américains n° 2.089.433 du 10 août 1937 et n° 2.129.507 du 6 septembre 1938). La couche de catalyseur utilisable a 2 m de haut et est maintenue à 220° C. Le liquide et l'hydrogène sont tous les deux préchauffés et passent sur le catalyseur dans le même sens de haut en bas.

Après refroidissement du mélange soutiré à la base, et séparation du liquide, l'hydrogène est réintroduit et utilisé à nouveau pour l'hydrogénation. L'odeur légèrement âcre tenace a disparu et a fait place à un arôme agréable. L'analyse indique que les aldéhydes et les cétones ont disparu et que les esters sont pratiquement totalement décomposés en alcools. On ne constate pas d'abaissement du rendement en alcool.

Les alcools sont alors soumis à une distillation fractionnée et on les obtient purs. Ils peuvent être employés pratiquement dans n'importe quel but, même en parfumerie et dans l'industrie alimentaire, par exemple comme antimousse dans l'industrie des marmelades.

*Exemple 2.* — Un gaz ayant subi une purification poussée et possédant la composition indiquée dans l'exemple 1, est soumis à la synthèse comme dans cet exemple. Cependant la synthèse est conduite sous 30 atm et avec, comme catalyseur, un catalyseur au fer avec 1,3 % de  $Al_2O_3$  et 0,3 % de  $Na_2O$ , préparé par précipitation, à partir de solutions correspondantes, de la manière bien connue.

Des produits huileux obtenus par la synthèse, on isole, par distillation, une fraction bouillant entre 170 et 220°. Elle renferme environ 60 % d'alcools, 0,5 % d'acides organiques, 2,5 % d'esters et 3 % d'aldéhydes et cétones. Cette fraction est alors soumise à l'extraction avec trois fois son volume de méthanol qui contient 2,5 % d'eau. L'extraction est réalisée dans un extracteur centrifuge à sept étages suivant le brevet américain n° 2.036.924 du 7 avril 1936 et la révision n° 21.168 du 1<sup>er</sup> août 1939.

On récupère ainsi jusqu'à 97 % des alcools contenus dans la fraction et 85 % des autres composés organiques oxygénés. Après avoir chassé le méthanol et l'eau de l'extrait, on envoie celui-ci, sous forme de vapeur, avec de l'hydrogène sous la pression de 180 atm dans l'appareil d'hydrogénation décrit dans l'exemple 1. Le catalyseur employé est un catalyseur au chromite de baryum et de cuivre et a la même composition que celui de l'exemple 1; mais est utilisé, dans le cas présent, sous forme de pastilles. La durée de séjour, dans l'appareil de catalyse, des vapeurs à hydrogéner est d'environ

40 minutes. La température de réaction est de 230° C. Les matières, à l'état de vapeur et de gaz, sortant de l'appareil d'hydrogénation sont refroidies pour liquéfier les matières condensables.

On constate qu'alors il n'y a pas eu, au cours de l'hydrogénation, de perte en alcools. Le rendement en alcools, rapporté aux produits de synthèse, est porté de 60 à 63,8 %. Il y a donc formation d'alcools par transformation des autres composés oxygénés présents dans la fraction traitée. L'odeur violente caractéristique que présentait celle-ci est éliminée par hydrogénation.

*Exemple 3.* — Du gaz à l'eau bien purifié, ayant la composition donnée dans l'exemple 1, est envoyé, sous une pression manométrique de 28 kg/cm<sup>2</sup> et à une température de 315° C, dans un récipient à réaction constitué par une colonne disposée verticalement. Dans celui-ci se trouve un catalyseur composé de poudre de  $Fe_2O_3$  avec de petites quantités de  $CO_2$  et  $Na_2O$ . Le gaz entre en tourbillonnant à la base de la colonne et maintient le catalyseur en suspension. Le catalyseur est en grande partie enlevé à la partie supérieure du récipient de réaction. Il est séparé du gaz, de la manière bien connue, et mélange à nouveau, à la base de la colonne, au gaz entrant.

Ce procédé « Hydrocol », travaillant suivant le principe de la synthèse en lit fluidifié, donne, à côté d'hydrocarbures, qui peuvent être utilisés comme carburant ou pour des usages analogues, une partie aqueuse qui contient des composés organiques oxygénés de valeur. Ceux-ci peuvent être séparés par distillation et obtenus dans une certaine mesure purs. Ils possèdent cependant une odeur désagréable qui empêche de les employer pour certains usages. Cet inconvénient est éliminé par le procédé de l'invention.

On soumet la partie aqueuse des produits de synthèse à un traitement de distillation dans une installation, qui se compose de deux systèmes à colonnes. Dans le premier système, toutes les substances organiques sont chassées par injection directe de vapeur. Elles passent, sous forme de mélange azéotropique, avec l'eau et sont isolées, en grande partie, par séparation en deux couches. L'une, l'eau de distillation se trouvant en équilibre de solution avec les substances organiques, retourne à la colonne de distillation. De l'autre couche formée du mélange saturé d'eau, des composants organiques, on enlève l'eau, dans le deuxième système de colonnes, de la manière bien connue par distillation azéotropique, par exemple en utilisant du benzène comme agent d'enlèvement de l'eau.

Le résidu exempt d'eau de la deuxième colonne se compose d'environ 52 % d'alcools, 10 % d'aldéhydes, 10 % de cétones et 28 % d'acides. Ce mélange est alors soumis à une hydrogénation sous une pression de 750 atm et à 230° C. L'hydrogéna-

tion a lieu dans un autoclave muni d'agitateur pendant 30 minutes. Pour cela, on introduit l'hydrogène dans les autoclaves en quantité correspondant à la consommation. Par cette hydrogénation, pratiquement tous les aldéhydes et acides sont transformés en alcools tandis que les cétones ne le sont que dans une faible mesure. Tous les produits sont d'excellente qualité et peuvent être obtenus d'une manière bien connue par distillation, à l'état pur.

*Exemple 4.* — On sépare à partir de la même fraction bouillant entre 170° et 220° C des produits de synthèse huileux, comme dans l'exemple 2, par distillation azéotropique. Les produits organiques oxygénés. La fraction est, il est vrai, distillée dans une colonne avec du butylène glycol (1,3). De la marmite de la colonne à distiller, on retire les composés organiques oxygénés, tandis que les hydrocarbures passent sous forme de mélange azéotropique, avec le butylène glycol. Le rendement en composés oxygénés est de 87 %. Ces substances sont, après élimination par lavage à l'eau d'un peu de butylène-glycol, traités comme dans l'exemple 2 avec de bons résultats.

*Exemple 5.* — Dans ce cas, il s'agit de la décomposition d'une fraction, bouillant entre 170 et 220° C, formée par les produits de l'hydrogénation de CO pour obtenir des hydrocarbures et des alcools, en hydrocarbures et composés organiques oxygénés, dans une colonne à distiller, par extraction du mélange de vapeurs avec de l' $\alpha$ -naphtylamine ajoutée, sous forme liquide, en tête de la colonne. Du mélange de composés organiques oxygénés et d' $\alpha$ -naphtylamine soutiré de la marmite de

la colonne on sépare les premiers par distillation. Le rendement est de 91 %. Le traitement ultérieur a lieu comme dans l'exemple 4.

## RÉSUMÉ.

La présente invention a pour objet le traitement des produits obtenus dans la transformation catalytique de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène en hydrocarbures et alcools ou composés organiques en opérant avec des catalyseurs contenant du fer et sous pression élevée, traitement présentant les caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

1° Des produits de synthèse ou des fractions de ceux-ci, on sépare les composés oxygénés ou une partie de ceux-ci et on soumet ces composés oxygénés séparés à une réduction douce, avantageusement par action de l'hydrogène en présence de catalyseurs;

2° La séparation des composés oxygénés a lieu par extraction;

3° La séparation des composés oxygénés a lieu par distillation extractive;

4° La séparation des composés oxygénés a lieu par distillation azéotropique;

5° L'agent d'extraction ou l'agent d'enlèvement est éliminé du mélange des composés organiques oxygénés séparés, avant la réduction douce.

Société dite : RÜHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT  
et Société dite :

LURGI GESELLSCHAFT FÜR WÄRMETECHNIK M. B. H.

Par procuration :

G. BEAU DE LOMÈNE, André ARMENGAUD & G. HOUSSARD.