

Procédé d'obtention d'alcools aliphatiques.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT et Société dite : LUIGI GEMELLI-
SCHAFT FÜR WÄRMETECHNIK M. B. H. résidant en Allemagne.

Demandé le 4 septembre 1951, à 13^h 21^m, à Paris.

Délivré le 27 mai 1953. — Publié le 23 octobre 1953.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 9 septembre 1950, au nom de Société dite :
RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT. — Déclaration du déposant.)

On peut obtenir des alcools aliphatiques à partir de produits d'hydrogénation d'oxyde de carbone contenant des oléfines, à l'aide de « l'oxo-synthèse », c'est-à-dire par addition catalytique de gaz à l'eau et hydrogénation subséquente. Pour obtenir de bons rendements, l'hydrogénation de l'oxyde de carbone doit être conduite de façon qu'elle donne des produits de synthèse à teneur aussi élevée que possible en hydrocarbures oléfiniques.

Par un passage simple du gaz, les procédés d'hydrogénation d'oxyde de carbone connus jusqu'ici ne donnent cependant pas des rendements satisfaisants en oléfines. On a déjà essayé d'obtenir des rendements élevés en oléfines par recyclage des gaz de synthèse, utilisation de catalyseurs spéciaux et traitement de gaz riches en oxyde de carbone. Ces mesures n'ont cependant pas donné de résultat satisfaisant. En outre, ces procédés fonctionnent encore dans des conditions de synthèse qui, dans l'état actuel de la technique, sont considérées comme dépassées et non économiques, par exemple avec des charges de gaz de 100 volumes de gaz entrant à l'heure par volume de catalyseur et avec des longueurs de tube de catalyse de 3 à 4,5 m au plus.

Le procédé selon l'invention d'obtention de produits oléfiniques d'hydrogénation d'oxyde de carbone, à « synthèse à forte charge », utilise des pressions élevées de préférence de 20 à 30 kg/cm², et des catalyseurs au fer avec une charge horaire d'au moins 500 à 1 000 volumes de gaz de synthèse par volume de catalyseur. On peut, pour cela, utiliser des fours de synthèse ayant 10 à 12 m de long. De cette façon, on obtient des fours un débit dépassant sensiblement celui des dispositifs actuels, avec un débit journalier de, par exemple, 50 tonnes au lieu de 2,5 t de produits de synthèse avec les

fours de synthèse utilisés jusqu'ici. Cela entraîne une diminution sensible des frais d'établissement. D'autre part, dans la synthèse à forte charge, malgré l'augmentation de la température de travail, la formation de méthane n'est pas plus élevée et est même un peu plus faible que dans une synthèse à charge normale. La transformation (CO + H₂) atteint au moins la valeur courante jusqu'ici.

Une caractéristique importante de la synthèse à forte charge selon l'invention est qu'elle donne, à côté de produits bouillant au-dessus de 320°, constituant sensiblement 30 à 50% du produit liquide total, dans toutes les fractions, une augmentation sensible de la teneur en oléfines. Les produits de synthèse situés dans la zone d'ébullition de l'essence contiennent par exemple 70 à 80% d'oléfines, ceux situés dans la zone d'ébullition de l'huile Diesel, environ 60% d'oléfines et la fraction bouillant entre 320 et 460° contient, en moyenne, encore 30% d'oléfines environ.

De même, la synthèse « fluidifiée », fonctionnant avec des catalyseurs au fer flottant en tourbillonnant donne des rendements élevés en hydrocarbures oléfiniques. Dans ce procédé, la température de synthèse doit cependant être si élevée qu'il se forme aussi peu que possible d'hydrocarbures bouillant au-dessus de 320°. Ces produits de synthèse provoqueraient un collage des grains de catalyseur et troubleraient sensiblement l'utilisation d'une couche de catalyseur flottant librement. Dans la synthèse « fluidifiée », les produits de synthèse normalement liquides ne contiennent environ que 1 à 3% de produits bouillant au-dessus de 320° au lieu de 30 à 50% de produits de ce type avec la synthèse ci-dessus à forte charge.

On a trouvé, selon l'invention, que l'on peut



traiter des produits de la synthèse à forte charge, dont les conditions de fonctionnement sont indiquées ci-dessus, de façon particulièrement avantageuse par oxosynthèse, pour donner des mélanges d'alcools synthétiques de valeur. Il n'y a que relativement peu d'oléfines à bas point d'ébullition, de grandeur de molécule C_2 à C_4 , dans les produits de synthèse à forte charge. Le maximum de la formation d'oléfines se rencontre en général pour une grandeur de molécule d'environ C_6 . L'oxosynthèse ultérieure donne, en conséquence, des rendements élevés en alcools C_6 et C_7 qui sont particulièrement intéressants pour de nombreuses applications.

L'augmentation du nombre d'atomes de C donne, comme dans toute hydrogénation d'oxyde de carbone, une diminution progressive de la fraction en question du nombre d'atomes de C, par rapport à la totalité du produit liquide. Malgré cela, les quantités d'alcool que l'on peut obtenir des oléfines existantes par addition de gaz à l'eau sont si importantes que, par exemple, dans la fraction huile Diesel, qui comprend environ 18% des produits liquides, de la partie oléfine de cette fraction, s'élevant à environ 60%, environ 12%, rapportés au produit liquide, peuvent être mis sous forme d'alcools. Même de la fraction bouillant entre 320 et 460°, qui contient en moyenne 30% d'oléfines, on obtient, avec de bons rendements, par exemple les alcools en C_{13} à C_{22} facilement utilisables économiquement. Les oléfines correspondant à ces alcools ont des points d'ébullition compris entre 320 et 380° et elles se trouvent en quantité d'environ 50% environ dans la fraction correspondante de la synthèse à forte charge.

La combinaison selon l'invention de la synthèse à forte charge avec une oxosynthèse subséquente (formylation) offre, du fait de sa souplesse de fonctionnement, des avantages importants et essentiels. Suivant les besoins du marché, on peut faire à partir des oléfines correspondantes les alcools les plus intéressants en séparant les fractions entrant en jeu des produits de la synthèse à forte charge. On peut utiliser les autres fractions, suivant les besoins, pour d'autres applications ou les traiter ensuite par d'autres procédés, par exemple par dissociation, aromatisation, isomérisation, ou polymérisation. Ce cette façon, la combinaison selon l'invention donne toujours de bonnes possibilités d'utilisation de tous les produits de synthèse, même lorsque l'on ne cherche à obtenir que des fractions d'alcools tout à fait spéciales.

Un autre avantage de ce procédé consiste en ce que l'on dispose toujours de grandes quantités d'hydrocarbures bouillant au-dessus de 320°. De ce fait, d'une part on peut obtenir, y compris

la synthèse directe de l'alcool, des alcools de valeur à point d'ébullition élevé, à nombre d'atome de C dans la molécule supérieur à C_{18} , avec des rendements non encore obtenus jusqu'ici et, d'autre part, on peut séparer la paraffine du résidu, en particulier après une faible hydrogénation, pour l'utiliser comme matière première pour de nombreuses applications industrielles.

Exemple. — Pour l'hydrogénation de l'oxyde de carbone, on a utilisé un catalyseur contenant, pour 100 parties de fer, 0,5 partie de cuivre, 5,3 parties de silicate de potassium et 27 parties de kieselguhr (parties en poids). Ce catalyseur a été préparé, de façon connue par précipitation avec de la soude, à pH 7, de solutions des nitrates métalliques. La masse de catalyseur précipitée, après lavage soigné avec du « verre soluble », a été imprégnée de potasse jusqu'à avoir la teneur indiquée pour celle-ci. Le catalyseur a été réduit, à environ 280°, au moyen d'hydrogène avec une vitesse linéaire de gaz d'environ 1,5 m/s. La durée de la réduction s'est élevée à environ 60 minutes en donnant une valeur de réduction de 30% de fer métallique, calculée sur la teneur en fer du catalyseur.

Dans l'hydrogénation de l'oxyde de carbone, on a maintenu une pression de gaz de 30 kg/cm² et une température de synthèse de 245°. La charge de gaz a été, à l'heure, de 750 vol. de gaz frais par volume de catalyseur. En outre, on a utilisé une proportion de 1 volume de gaz frais pour 3 volumes de gaz recyclé. Le gaz frais contenait 40 volumes % CO + et 50 vol. % H₂. La transformation (CO + H₂) s'est élevée à 60-62%. La formation de méthane a été d'environ 3 à 4% de la transformation (CO + H₂).

Des produits de synthèse liquides, 47% avaient un point d'ébullition supérieur à 320°. Les produits bouillant jusqu'à 200° contenaient 75% d'oléfines. La fraction comprise entre 200 et 320° contenait 60% d'oléfines et celle bouillant entre 320 et 360° contenait encore 50% d'oléfines.

Les hydrocarbures gazeux de molécule en C_2 à C_4 constituaient 8% de la totalité des produits d'hydrogénation de l'oxyde de carbone et consistaient en environ 70% d'oléfines. En outre, la fraction essence bouillant jusqu'à 200°, contenait encore environ 5% d'alcool primaire et la fraction huile Diesel bouillant de 200 à 320°, contenait encore environ 3% d'alcool primaire. Des produits de synthèse aqueux, on pouvait encore isoler de faibles quantités d'alcools en C_1 et C_2 .

La totalité de la fraction en C_4 à C_{18} (point d'ébullition jusqu'à 320°) a été transformée catalytiquement avec du gaz à l'eau, à 100-

200 kg/cm², de façon connue. Comme catalyseur, on a utilisé des sels de cobalt dissous dans de l'eau. On pourrait aussi utiliser à la place des composés de cobalt réduits.

Les oléfines existant dans le mélange d'hydrocarbures chargé ont été transformées à plus de 95% en alcool, l'étape d'hydrogénation nécessaire, transformant l'aldéhyde d'abord formée en l'alcool correspondant, étant effectuée avec le même catalyseur que celui qui était utilisé pour le traitement du gaz à l'eau.

La composition de la totalité du produit primaire s'établit comme suit après formylation et hydrogénation de la fraction en C₂ à C₁₈.

Alcools primaires en C ₁ -C ₃	1,3 %
Alcools de l'addition de gaz à l'eau en C ₂ à C ₁₈ , y compris les alcools primaires.....	45,7 %
Teneur totale en alcool.....	47,0 %
Hydrocarbures saturés de la fraction en C ₂	2,6 %
Hydrocarbures saturés de la fraction en C ₃ -C ₄	2,0 %
Hydrocarbures saturés de la fraction en C ₅ -C ₁₈	14,2 %
Hydrocarbures saturés total.....	18,8 %
Fraction primaire bouillant au-dessus de 320°, séparée d'abord.....	34,2 %

Lorsque l'on reprend dans l'oxosynthèse la fraction bouillant entre 320° et 400°, le rendement total en alcool monte à environ 54% desquels, après formylation et hydrogénation de la fraction en C₂-C₆, environ 7 à 8%, rapportés à la totalité du produit primaire, concernent les

alcools de valeur en C₇-C₂₅. Le rendement en hydrocarbures bouillant au-dessus de 320° tombe en ce cas à environ 27%.

RÉSUMÉ

Procédé d'obtention d'alcools aliphatiques, avec rendements augmentés de façon sensible par rapport à la synthèse directe de l'alcool, en alcools contenant plus de 4 atomes de C dans la molécule, par addition catalytique de gaz à l'eau donnant des mélanges d'hydrocarbures oléfiniques, et hydrogénation des produits du traitement, procédé caractérisé par les points suivants considérés isolément ou en combinaison :

1° Comme matières premières oléfiniques, on utilise des produits d'hydrogénation d'oxyde de carbone obtenus à partir de gaz contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, avec catalyseurs au fer, disposés de façon fixe, à des pressions de gaz de 10 à 100 kg/cm², de préférence de 20 à 30 kg/cm² et charge de gaz élevée d'au moins 500 à 1 000 volumes de gaz à l'heure, par volume de catalyseur.

2° Parmi les produits d'hydrogénation d'oxyde de carbone obtenus avec une charge élevée, on n'utilise que des fractions déterminées pour l'addition du gaz à l'eau et les autres fractions sont traitées d'après d'autres procédés, par exemple par dissociation, aromatisation, ou de façons analogues.

Société dite :

RUERCHENIE AKTIENGESELLSCHAFT

et Société dite :

LURGI GESELLSCHAFT FÜR WÄRMETECHNIK M. B. H.

Par procuration :

G. BEAU DE LORÉVIE, André ARNENGAUD & G. HOUSSARD.