

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.



BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 953.180

Synthèse de produits oxygènes.

Société dite : STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 16 septembre 1947, à 14^h 47^m, à Paris.

Délivré le 16 mai 1949. — Publié le 1^{er} décembre 1949.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 31 octobre 1946, au nom de M. Robert E. SCHREINLODER junior. — Déclaration du déposant.)

La présente invention concerne des catalyseurs perfectionnés. Elle vise plus particulièrement des catalyseurs contenant de la silice, qui conviennent pour des réactions d'oxo-synthèse.

5 Conformément à l'invention, des catalyseurs perfectionnés d'oxo-synthèse sont préparés en imprégnant un gel contenant de la silice avec des sels de cobalt, de thorium et de cuivre, et en décomposant ensuite ces sels sur la silice.

10 Il est bien connu dans la technique de conduire les réactions de synthèse d'hydrocarbures en mettant en contact de l'hydrogène et des oxydes de carbone avec des catalyseurs, dans des conditions diverses de température et de

15 pression. Le catalyseur employé est habituellement choisi parmi les métaux du groupe du fer, tels, par exemple, que le fer, le cobalt et le nickel.

Les catalyseurs sont employés soit seuls,

20 soit en combinaisons avec des supports, tels que le kieselguhr, la terre d'infusoire, les gels synthétiques, le silice et l'alumine. Des activateurs tels que les oxydes, de sodium, potassium, chrome, zinc, aluminium, magnésium et les

25 métaux des terres rares sont utilisés avec les métaux du groupe du fer. Ces catalyseurs sont employés dans des opérations de catalyse, soit sous forme de lits fixes, soit sous forme fluidifiés.

30 Les températures utilisées dans la réaction

de synthèse varient largement comme, par exemple, dans la gamme d'environ 149° C, à environ 427° C. et sont généralement de l'ordre d'environ 177° C. à environ 372° C. D'une manière analogue, les pressions varient considérablement et sont fonction des autres conditions opératoires, telles que la catalyseur employé l'activité du catalyseur, la composition des gaz alimentant la réaction et la température utilisée.

On a suggéré des pressions de l'ordre d'environ 1 à 100 atmosphères et plus. La composition des gaz alimentant la réaction introduits dans la zone de réaction de synthèse dépend quelque peu des températures et pressions particulières, ainsi que du catalyseur utilisé.

Par exemple, si l'on emploie un catalyseur du type cobalt, il est préférable d'employer environ 1 molécule d'oxyde de carbone pour environ 2 molécules d'hydrogène, tandis que, si on utilise un catalyseur du type fer, il est avantageux d'employer l'hydrogène et l'oxyde de carbone en proportions équimoléculaires pour alimenter la réaction de synthèse.

Les gaz destinés à la synthèse, composés d'hydrogène et d'oxyde de carbone, sont produits par des procédés variés.

Le méthane ou gaz naturel peut être oxydé par un oxyde métallique réductible ou par l'oxygène pur.

D'autres sources d'alimentation peuvent com-

prendre le charbon, le schiste et d'autres hydrocarbures. La réaction peut être conduite en une ou plusieurs phases. Une méthode consiste à employer un procédé de reforming en deux 5 phases, utilisant de la vapeur et de l'anhydride carbonique. Si l'on emploie du méthane pour alimenter la réaction et si on le réduit avec un oxyde métallique réducteur, les réactions sont généralement effectuées à des températures de 10 l'ordre d'environ 760° C. à environ 1095° C.

Il a, jusqu'à présent, été connu dans la technique de mettre en contact des gaz et des solides en faisant monter les gaz à travers une zone de réaction élargie contenant une masse 15 de solides finement divisés devant être mis en contact, à une vitesse réglée, de façon à maintenir les solides dans la zone de réaction dans un état quasi-liquide. Dans des conditions convenablement réglées, les particules solides finement 20 divisées sont non seulement maintenues dans un état fortement turbulent, quasi-liquide et bouillonnant, mais il existe une circulation rapide et générale des particules solides fluidifiées à travers le lit fluide.

Les procédés de ce type dans lesquels des solides fluidifiés sont mis en contact avec des gaz possèdent de nombreux et importants avantages qui leur sont particuliers. Par exemple, un contact intime entre les gaz et les solides 30 divisés, à l'état fluide, peut être assuré. Il est également possible de maintenir une température sensiblement uniforme à travers le lit de catalyseur du fait de la transmission extrêmement rapide de chaleur d'une couche à l'autre, 35 grâce à la circulation rapide des solides subdivisés à l'état fluide. De plus, à cause du transport rapide de chaleur entre les particules solides dans ces conditions, il est possible de fournir de la chaleur à la masse ou d'en retirer à une 40 vitesse extrêmement grande.

Dans les opérations en milieu fluide, les particules de catalyseur comportent des particules ayant généralement de très petites dimensions, dans la gamme d'environ 20 à 200 microns et 45 plus. Ces particules sont suspendues à l'état de fluide bouillonnant au moyen d'un gaz de suspension ascendant dont la vitesse est dans l'ordre de 30 cm. à 150 cm. et plus par seconde.

Dans les opérations de synthèse d'hydrocarbures, il est connu, comme on en a discuté 50 jusqu'à présent, d'ajouter des oléfines aux gaz alimentant la réaction, qui comportent de l'oxyde

de carbone, et de l'hydrogène, dans le but de parvenir à la production de composés oxygénés, conformément aux réactions d'oxo-synthèse. La 55 réaction d'oxo-synthèse comporte des oléfines réagissant sur un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène en présence d'un catalyseur contenant du cobalt ou d'un catalyseur équivalent, pour former une aldéhyde qui est habituel- 60 lement hydrogénée en l'alcool correspondant. Le rapport de l'hydrogène à l'oxyde de carbone peut varier de façon appréciable. Des rapports de 0,5 volume d'hydrogène à 4 volumes d'hydrogène par volume d'oxyde de carbone sont 65 employés. Les rapports préférés sont d'environ 1 volume d'hydrogène par volume d'oxyde de carbone. De même, les quantités d'oléfinés employées par volume de gaz destiné à la synthèse varient considérablement, ainsi que la 70 composition du courant d'oléfinés alimentant la réaction. La réaction d'oxo-synthèse est généralement conduite en employant des pressions de l'ordre d'environ 100 à 300 atmosphères, et des températures dans la gamme 75 d'environ 94° C. à 205° C.

Dans la phase d'hydrogénation, tout catalyseur, tel que, par exemple, le nickel, le tungstène ou les sulfures des métaux du groupe VI ou du groupe VIII de la classification périodique 80 des éléments, peuvent être employés. Les températures d'hydrogénation sont généralement de l'ordre d'environ 66° C. à 233° C., tandis que les pressions sont habituellement de l'ordre d'environ 100 à 300 atmosphères. Les quanti- 85 tés de gaz employées pour la synthèse par rapport aux oléfines utilisées peuvent varier considérablement, comme par exemple de 17,8 à 800 m³ d'oxyde de carbone et d'hydrogène par 100 litres d'oléfinés mises en jeu.

En général, on emploie de 44 à 265 m³ de gaz pour la synthèse par 100 litres d'oléfinés mises en jeu. 90

Un catalyseur perfectionné et un procédé pour sa fabrication qui produit des résultats 95 supérieurs dans une réaction d'oxo-synthèse a été découvert. Selon la présente invention, un hydrogel comportant de la silice est imprégné de sels de cobalt, thorium et cuivre. Les sels sont décomposés ultérieurement de façon à 100 donner un catalyseur de qualité supérieure. L'hydrogel de silice peut être préparé par n'importe quelle méthode appropriée.

Un procédé consiste à mélanger un silicate

alcalin et un acide, pour préparer l'hydrogel de silice. Le silicate alcalin employé habituellement est formé de silicate de sodium (Na_2O , 3,25 SiO_2), solution ayant un poids spécifique d'environ 1,2. Ce silicate est mélangé avec un acide sulfurique ayant une densité d'environ 1,19. L'hydrogel peut être imprégné d'un sel soluble du métal désiré, ou on peut laisser l'hydrogel se prendre en gelée, l'hydrogel résultant étant lavé et imbibé dans une solution contenant le sel du métal ou des métaux désirés.

Un autre procédé susceptible d'être employé pour la préparation de l'hydrogel de silice consiste à mélanger de l'acide sulfurique avec un silicate de métal alcalin. L'hydrogel de silice est traité par de la magnésie dans certaines conditions, de façon à former l'hydrogel de silice et du sulfate de magnésium. La magnésie est enlevée par lavage à l'eau. L'hydrogel de silice résultant est imprégné de n'importe quel sel convenable de cobalt, thorium et cuivre. Comme il a été indiqué jusqu'ici, l'hydrogel de silice peut être imprégné avant traitement par la magnésie, par des sels de cobalt, thorium et cuivre.

Le procédé, objet de la présente invention, peut être facilement compris en se référant aux exemples suivants, expliquant ladite invention.

Exemple 1. — Une solution de silicate de sodium (Na_2O 3,25 SiO_2) ayant une densité de 1,2 fut préparée. Cette solution fut mélangée à une solution d'acide sulfurique ayant une densité d'environ 1,19. L'hydrogel fut lavé et mélangé avec des nitrates de cobalt, thorium et cuivre. Le mélange fut fait en travaillant l'hydrogel de silice avec les nitrates. La masse plastifiée fut chauffée à une température de 288° C. de façon à décomposer les nitrates en oxydes métalliques. Le catalyseur fut activé à une température d'environ 455° C.

Le catalyseur comprenait 60 % de silice, 32 % de cobalt, 5 % de thorine, et environ 1 % de cuivre.

Exemple 2. — Le catalyseur préparé conformément à l'exemple 1 fut employé dans une zone de synthèse où l'on opérait à une température d'environ 135° C. et à une pression d'environ 210 kgs/cm². La réaction était alimentée par du di-isobutylène, de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone. La proportion de di-isobutylène, comparée à l'hydrogène et à l'oxyde de carbone était d'environ 1,6 molécule de di-

isobutylène pour 1 molécule d'hydrogène et 1 molécule d'oxyde de carbone.

Exemple 3. — Un catalyseur préparé conformément à l'exemple 1 fut employé dans une zone de réaction de synthèse, pour mettre en contact des oléfines, de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone. Les résultats de l'opération furent les suivants :

Température, 372° C.;

Vitesse de l'hydrogène v/v/h., 4.000;

Poids en % du catalyseur par rapport aux oléfines entrant en réaction, 15.

Opération d'oxo-synthèse :

Durée en heures, 5;

Température, 135° C.;

Pression kg/cm², 210.

Opération d'hydrogénation :

Durées en heures, 12;

Température, 177° C.;

Pression kg/cm², 175.

Analyse du produit liquide :

Indice d'hydroxyle, 286;

Indice de carbonyle, 9;

Indice de saponification, 7;

Indice d'acidité, 1,3;

Matières recueillies en poids en %, 121;

(Par rapporteur liquide fourni + catalyseur),

Transformation %, 87.

La présente invention comporte le traitement de mélanges comportant des oléfines, de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone avec un catalyseur à base d'hydrogel de silice imprégné de cobalt, thorium et cuivre. En général, le pourcentage de silice est, de préférence, de l'ordre de 15 à 70 %, de préférence aux environs de 60 %.

La concentration en cobalt est choisie dans la gamme de 20 % à 40 %, de préférence aux environs de 30 %. La concentration en thorine est, de préférence, de 3 à 8 %. La concentration en cuivre est choisie légèrement en dessous de 5 %, de préférence entre 1 et 3 %.

L'hydrogel de silice peut être imprégné avant la formation de l'hydrogel, ou l'hydrogel peut être imprégné après sa formation. On peut employer tout moyen convenable pour décomposer les sels de cobalt, thorium et cuivre. En général, les sels sont décomposés en soumettant l'hydrogel à un traitement thermique d'environ 1 à 6 heures à une température de l'ordre d'environ 205° C. à environ 315° C. On préfère alors activer l'hydrogel de silice imprégné à une température d'environ 495° C. à

environ 650° C. On peut utiliser n'importe quel sel convenable, comme, par exemple, les nitrates, les sulfates ou les chlorates. Cependant, on préfère employer des sels facilement décomposables comme, par exemple, les nitrates.

Le procédé formant l'objet de la présente invention ne doit pas être limité par une théorie ou mode d'exécution quelconque.

résumé.

10 A. Procédé perfectionné pour la synthèse de produits oxygénés, caractérisé par les points suivants séparément ou en combinaisons :

15 a. On met en contact des mélanges comprenant des oléfines, de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone avec un catalyseur comprenant de l'hydrogel de silice imprégné de cobalt, thorium et cuivre;

20 b. Le catalyseur comprend environ 60 % de silice, 32 % de cobalt, 5 % de thorine et 1 % de cuivre;

c. Le catalyseur est préparé en imprégnant un hydrogel de silice de sels décomposables de cobalt, thorium et cuivre, lesdits sels étant décomposés sur ledit hydrogel de silice;

d. Les sels sont décomposés sur l'hydrogel de silice par chauffage;

e. Les sels comportent du nitrate de cobalt, du nitrate de thorium et du nitrate de cuivre;

B. Procédé de préparation d'un catalyseur convenant à la synthèse de produits oxygénés à partir d'oléfines, d'oxyde de carbone et d'hydrogène, consistant à préparer un hydrogel de silice, à imprégner cet hydrogel de silice de sels décomposables de cobalt, thorium et cuivre, à soumettre cet hydrogel de silice à des conditions capables de décomposer lesdits sels, par exemple à l'action de la chaleur.

Société dite :

STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Par procuration :

Simonne, Rizer, Blandin et Pont.