

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.



BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 953.248

Procédé de préparation des composés organiques oxygénés,

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

Demandé le 19 septembre 1947, à 14^h 30^m, à Paris.

Délivré le 16 mai 1949. — Publié le 2 décembre 1949.

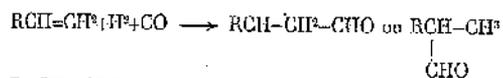
(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 6 décembre 1946, au nom de M. Ralph Burgess Mason. — Déclaration du déposant.)

L'invention concerne un procédé perfectionné de préparation des composés organiques oxygénés, et plus particulièrement un procédé perfectionné permettant d'éliminer les éléments nuisibles du produit liquide obtenu au cours de l'opération de synthèse en vue de la préparation des produits aldéhydiques et cétoniques en faisant réagir les oléfines avec l'oxyde de carbone et l'hydrogène, puis en hydrogénant les composés carbonyle à l'état de produits alcooliques correspondants. Suivant l'invention on élimine les éléments nuisibles, tels que l'oxyde de carbone et le métal carbonyle du produit liquide avant l'opération d'hydrogénation. Ce résultat est obtenu en purgeant le produit liquide ou en le traitant par l'hydrogène et en recyclant ensuite de préférence l'hydrogène dans la zone de synthèse.

On sait qu'on prépare les alcools par synthèse en partant des oléfines ou des dioléfines, de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, en présence d'un catalyseur contenant du cobalt ou d'un catalyseur équivalent par un procédé en deux temps dans lequel le produit formé pendant la première phase consiste principalement en aldéhydes ou cétones avec une faible proportion d'alcools. Le produit provenant de la première phase subit un traitement d'hydrogénation par lequel les aldéhydes et les cétones sont transformées en alcools correspondants.

Le catalyseur contenant du cobalt employé pendant la première opération ou opération de synthèse pour obtenir les produits de carbonyle peut servir dans la seconde phase ou être remplacé par un des nombreux catalyseurs d'hydrogénation connus, par exemple des substances contenant du nickel. Le catalyseur contenant du cobalt peut aussi contenir de l'oxyde de thorium, du cuivre, de la magnésie, etc., à titre d'agents activateurs.

Cette réaction peut être représentée d'une manière simple pour une charge de mono-oléfine par les formules suivantes, étant entendu que d'autres réactions peuvent s'accomplir dans une mesure moindre :



Il est évident, d'après la réaction ci-dessus, qu'on obtient un alcool primaire contenant un atome de carbone de plus que la mono-oléfine primitive et que la position dans la molécule du groupe hydroxyle ajouté dépend de la position de la liaison double de l'oléfine primitive ou de la position dans laquelle peut venir la liaison double sous l'effet de l'isomérisation dans les conditions dans lesquelles la réaction s'accomplit. L'usage auquel l'alcool du produit est destiné détermine le type d'oléfine à choisir

à titre de charge. Les alcools préparés par ce procédé peuvent servir à de nombreuses applications, par exemple de solvants, d'agents anti-mousse et, après estérification ou sulfuration, de plastifiants, de détergents et d'agents de mouillage. Par exemple, pour préparer le lauryl sulfate de sodium à utiliser à titre de détergent, la charge d'oléfine à choisir de préférence pour effectuer la synthèse de l'alcool est l'undécène-1. D'autres oléfines et dioléfines, telles que l'éthylène, le propylène, les butylènes, pentènes, hexènes, le butadiène, les pentadiènes, les polymères d'oléfine tels que le di-isobutylène, tri-isobutylène, polypropylène, et les fractions oléfiniques provenant de l'opération de synthèse des hydrocarbures, des opérations de cracking thermique ou catalytiques et d'autres sources, peuvent servir de matières premières suivant la nature des aldéhydes et alcools qu'on désire préparer.

Le gaz de synthèse peut être préparé en partant de diverses substances telles que le coke, charbon, lignite, ou gaz d'hydrocarbures, en particulier le gaz naturel ou le méthane. Les combustibles solides peuvent être transformés par des procédés connus en oxyde de carbone et hydrogène, par un traitement catalytique par la vapeur. On peut faire varier la proportion d'oxyde de carbone par rapport à l'hydrogène en faisant varier la quantité de vapeur, de façon à faire réagir une portion de l'oxyde de carbone avec la vapeur pour former de l'anhydride carbonique et de l'hydrogène. Les gaz d'hydrocarbures peuvent être transformés en gaz de synthèse par divers procédés, par exemple en les traitant par l'oxygène, l'anhydride carbonique ou une combinaison d'eau et d'anhydride carbonique.

On sait que dans la réaction de synthèse de préparation des composés organiques oxygénés, telle qu'elle est indiquée ci-dessous, on ajoute des oléfines aux gaz de la charge consistant en oxyde de carbone et en hydrogène pour obtenir des composés oxygénés aldéhydiques ou cétoniques. Le procédé consiste à faire réagir les oléfines avec un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène en présence d'un catalyseur contenant du cobalt ou d'un catalyseur équivalent, de façon à former des produits aldéhydiques et cétoniques qui subissent ensuite une hydrogénation à l'état d'alcools correspondants. La proportion entre l'hydro-

gène et l'oxyde de carbone peut varier entre des limites étendues. Cette proportion est de 0,5 à 4,0 volumes d'hydrogène par volume d'oxyde de carbone. La proportion adoptée de préférence est d'environ 1,0 volume d'hydrogène par volume d'oxyde de carbone. La proportion d'oléfine par volume du gaz de synthèse peut également varier entre des limites étendues, de même que la composition du courant de la charge d'oléfine. La réaction de préparation des composés oxygénés s'accomplit généralement sous une pression comprise entre environ 100 et 300 atmosphères et à une température comprise entre environ 65 et 232° C.

On peut employer aussi d'autres substances catalytiques telles que, par exemple, l'or, le rhodium, le magnésium, le cuivre, etc.

L'opération d'hydrogénation s'effectue en présence d'un catalyseur quelconque, par exemple le nickel, le tungstène, ou les sulfures des métaux du groupe VI et du groupe VIII de la table périodique. Les températures d'hydrogénation sont généralement comprises entre environ 65 et 232° C et les pressions dans l'intervalle d'environ 100 à 300 atmosphères. La quantité du gaz de synthèse par rapport aux oléfines peut varier entre des limites étendues, par exemple entre 178 et 8.000 dm³ d'oxyde de carbone et d'hydrogène par litre d'oléfine de la charge. En général, la proportion du gaz de synthèse par litre de la charge d'oléfine est comprise entre environ 445 et 2.670 dm³.

On a découvert que dans un procédé combiné du type décrit ci-dessus qui consiste à préparer les composés oxygénés par une première opération de synthèse et à les hydrogéner par une seconde opération, on peut obtenir des rendements sensiblement plus forts en alcools en faisant subir au produit de la première opération un traitement destiné à éliminer l'oxyde de carbone. Cette élimination s'effectue d'une manière appropriée en purgeant le produit de la première opération avec un gaz qui, dans les conditions dans lesquelles on opère, est inerte à l'égard des produits de la synthèse. De préférence, ce gaz est l'hydrogène qui, après avoir servi à la purge, sert à la réaction de synthèse avec l'oxyde de carbone qu'il a éventuellement éliminé du produit de la synthèse. L'opération de purge peut s'effectuer avec d'autres gaz tels que l'azote.

L'opération de purge peut s'effectuer à la même pression que la réaction de synthèse et la réaction d'hydrogénation. On rend la purge plus efficace en diminuant la pression du produit de synthèse. De même, la température à laquelle s'effectue la purge peut être celle à laquelle le produit de synthèse provient de la réaction de synthèse. Cependant, cette température de purge peut être, si on le désire, celle à laquelle l'hydrogénation s'effectue. On remarquera que, quoique les conditions de température et de pression dans lesquelles s'effectue l'opération de purge avec l'hydrogène à titre de gaz de purge, peuvent être celles qui favorisent l'hydrogénation, le produit de synthèse ne contient sensiblement pas de catalyseur provoquant cette hydrogénation. Lorsqu'on emploie le cobalt à titre de catalyseur de synthèse, le produit de synthèse contient une certaine quantité de cobalt carbonyle et ce composé peut être décomposé en effectuant l'opération de purge à une température analogue à celle de l'opération d'hydrogénation et l'oxyde de carbone ainsi obtenu, entraîné par le gaz de purge. On empêche ainsi la décomposition de ce composé pendant l'opération d'hydrogénation proprement dite et l'action nuisible qui en résulte exercée par l'oxyde de carbone pendant l'opération d'hydrogénation.

Le procédé suivant l'invention est facile à comprendre d'après la description détaillée, donnée ci-après, du dessin ci-joint dont la figure unique est une élévation de face, sous forme schématique, d'un type d'installation pouvant servir à son application dans la pratique.

Suivant le dessin, on introduit la charge d'oléfine dans la zone de synthèse 10 par un tuyau 1. La zone de réaction de synthèse 10 contient un catalyseur de synthèse approprié, qu'on suppose à titre d'exemple être un catalyseur de cobalt. Le niveau supérieur de la couche de catalyseur est désigné par A. Des dispositifs appropriés, non représentés, servent à introduire et à faire sortir le catalyseur de cobalt de la zone de réaction. Des dispositifs appropriés servent à maintenir la température et la pression voulues dans la zone de réaction. Les gaz de synthèse, qui consistent en hydrogène et en oxyde de carbone, sont introduits dans la zone de réaction 10 par un

tuyau 2. Ainsi qu'on le verra plus loin, la proportion entre l'hydrogène et l'oxyde de carbone du gaz de synthèse frais introduit par le tuyau 2 est inférieure à celle qu'on désire obtenir dans la zone de réaction, à moins qu'on n'opère pas par le procédé suivant l'invention.

Les conditions de température et de pression sont maintenues dans la zone de la réaction de synthèse 10 à une valeur assurant l'accomplissement de la réaction qu'on désire. Au bout d'une durée de contact suffisante, on fait sortir les produits de la réaction à la partie supérieure de la zone 10 par un tuyau 3 et on les introduit dans une zone de séparation des gaz 20. Des dispositifs appropriés servent à débarrasser complètement les produits de la réaction du catalyseur, au moment où ces produits sortent de la zone de réaction 10.

Les gaz sortent de la zone 20 à la partie supérieure par un tuyau 21 et sont recyclés de préférence dans la zone de réaction 10. Cependant, on peut les faire sortir de l'installation par un tuyau 22. Mais en général on préfère les recycler. Le produit liquide sort de la zone 20 par un tuyau 23 et est introduit dans une zone de purge 30. La zone de purge 30 est garnie de préférence d'une matière poreuse ou autre matière équivalente rendant le contact meilleur. Suivant l'invention, on introduit de l'hydrogène à la partie inférieure de la zone 30 par un tuyau 31. L'hydrogène en contact à contre-courant avec le produit liquide qui s'écoule de haut en bas. De préférence, l'hydrogène sort de la zone 30 et est introduit dans la zone 20 par le tuyau 23 en circulant à contre-courant avec le produit liquide. Dans ces conditions, l'hydrogène purgé sort à la partie supérieure de la zone de séparation 20 par le tuyau 21 et est recyclé dans la zone de réaction 10. Mais suivant une autre caractéristique de l'invention, l'hydrogène peut sortir de la partie supérieure de la zone 30 par un tuyau 32 et ce courant d'hydrogène se combine avec un courant de gaz de recyclage sortant de la zone 20 par le tuyau 21. Le produit liquide purgé sort à la partie inférieure de la zone 30 par un tuyau 33 et passe dans une zone de réduction ou subit un autre traitement.

L'invention consiste à séparer le produit

liquide obtenu pendant l'opération de synthèse et à le purger avec de l'hydrogène pour en éliminer le carbonyle nuisible, tel que, par exemple, le cobalt carbonyle et l'oxyde de carbone. On règle la proportion entre l'hydrogène et l'oxyde de carbone dans le gaz de la charge introduit dans la zone de synthèse, de façon à tenir compte de la quantité d'hydrogène de purge introduit. On facilite ainsi notablement la réaction d'hydrogénation ultérieure en éliminant les éléments qui exercent une action nuisible sur cette hydrogénation.

En général, la température maintenue dans la zone de la réaction de synthèse est comprise de préférence dans l'intervalle d'environ 65° C. à 177° C. La température de la zone d'hydrogénation est comprise de préférence entre environ 93° C. et 260° C. La pression dans la zone de la réaction de synthèse peut être comprise entre environ 70,3 et 421,3 kg/cm² au manomètre et dans la zone d'hydrogénation entre 35,1 et 351,5 kg/cm² au manomètre. Le procédé suivant l'invention

est facile à comprendre d'après l'exemple suivant :

Exemple. — L'opération de synthèse s'effectue avec les oléfines, l'oxyde de carbone et l'hydrogène sous une pression d'environ 210,9 kg/cm². On fait sortir les produits liquides et on abaisse la pression exercée sur le produit à 14,0 kg/cm². Puis on épure le produit avec de l'hydrogène pour éliminer l'oxyde de carbone et la pression atteint environ 139,8 kg/cm²; on élimine l'hydrogène du produit et on réduit de nouveau la pression à 14,0 kg/cm². Le catalyseur est formé par du cobalt et de l'oxyde de thorium déposés sur le kieselguhr. On réduit ce catalyseur à une température d'environ 371 à 382° C avec un débit du gaz de 4.000 à 5.000 volumes environ d'hydrogène par volume de catalyseur et par heure. Les résultats de cette opération comparés avec ceux d'une opération analogue dans laquelle les produits ne subissent pas de purge sont les suivants :

| | OPÉRATION A. | | OPÉRATION B. | |
|--|--|-------|--|--|
| | Cobalt, oxyde de thorium, Kieselguhr. | | Cobalt, oxyde de thorium, Kieselguhr. | |
| Catalyseur..... | | | | |
| Poids p. 100 de catalyseur sur charge d'oléfine..... | 15 | 10 | 18 | |
| Charge..... | Diisobutylène + gaz de synthèse (H ² + CO) | | | |
| Température ° C..... | 121 | 121 | 121 | |
| Pression au manomètre kg/cm ² | 210,9 | 210,9 | 210,9 | |
| Opération faisant suite à la synthèse .. | Autoclave refroidi. Gaz échappé à la pression atmosphérique additionné d'H ² , puis opération de réduction. | | Pression réduite dans l'autoclave à 14,0 kg/cm ² environ au manomètre à 121° C, purge à deux reprises avec H ² sans CO avant la réduction. | |
| Opération de réduction : | | | | |
| Durée de l'opération (heures) | 12 | 12 | 12 | |
| Température ° C..... | 177 | 177 | 177 | |
| Pression au manomètre (kg/cm ²)..... | 139,8 | 139,8 | 139,8 | |
| Caractéristiques du produit liquide : | | | | |
| Indice d'hydroxyle..... | 185 | 179 | 273 | |
| Indice de carbonyle..... | 72 | 116 | 34 | |
| Indice de saponification..... | 18 | 19 | 12 | |
| Indice d'acidité..... | 2,2 | 2,4 | 1,0 | |

La valeur plus élevée de l'indice d'hydroxyle et la valeur plus faible de l'indice de carbonyle obtenues dans l'opération B indiquent que l'opération d'hydrogénation a été améliorée par

l'opération de purge. Quoique la pression ait été réduite à 14 kg/cm² pour réaliser la purification nécessaire à l'hydrogénation, l'invention ne doit pas être considérée comme limitée

à une valeur spéciale de la pression dans la zone de purge de l'installation. On peut la faire fonctionner à une pression comprise entre 7,0 et 35,1 kg./cm² au manomètre ou à la pression de l'opération de synthèse initiale.

5 Quoique l'invention s'applique spécialement à une opération dans laquelle le catalyseur est en cobalt, elle s'applique également aux opérations effectuées avec des catalyseurs équivalents, par exemple de nickel. Il doit être également bien entendu que le catalyseur peut consister en une matière quelconque appropriée, telle que l'oxyde de thorium, la magnésie, le cuivre, etc. Le mélange d'oléfines peut consister en oléfines pures ou en oléfines contenant des hydrocarbures ou composés analogues. En général, les oléfines sont celles qui contiennent de 2 à 18 atomes de carbone dans la molécule. Les oléfines particulièrement avantageuses contiennent de 8 à 18 atomes de carbone environ dans la molécule. L'opération d'hydrogénéation peut s'effectuer avec un catalyseur quelconque, par exemple le nickel, le tungstène ou les sulfures des métaux des groupes VI et VIII de la table périodique. La température d'hydrogénéation est généralement comprise entre environ 65 et 232° C et la pression entre environ 100 et 300 atmosphères. La quantité de gaz de synthèse par rapport à celle des oléfines peut varier entre des limites étendues, par exemple entre 178 et 8000 dm³ d'oxyde de carbone et d'hydrogène par litre de la charge d'oléfines. En général, cette proportion est d'environ 445 à 2670 dm³ de gaz de synthèse par litre d'oléfines.

L'invention n'est pas limitée à une théorie quelconque, ni à un mode d'opération spécial et ceux qui ont été indiqués n'ont été choisis qu'à titre d'exemple.

40 RÉSUMÉ.

Procédé de préparation par synthèse des

composés organiques oxygénés qui consiste à faire réagir des oléfines, l'oxyde de carbone et l'hydrogène en présence d'un catalyseur choisi parmi ceux du groupe du fer, nickel et cobalt, dans des conditions de nature à provoquer la formation de produits de synthèse oxygénés, et est caractérisé par les points suivants ensemble ou séparément :

1° On fait sortir les produits de la réaction de la zone de synthèse, on les traite avec de l'hydrogène, on élimine l'hydrogène et on fait passer les produits de la réaction dans une zone de réduction ;

2° Le catalyseur est du cobalt ;

3° On recycle l'hydrogène ayant servi à traiter les produits de la réaction dans la zone de synthèse ;

4° Le rapport molaire entre l'hydrogène et l'oxyde de carbone des gaz de synthèse de la charge est inférieur à celui qu'on désire obtenir dans la zone de la réaction de synthèse, on traite les produits sortant de la zone de réaction de synthèse avec un gaz contenant de l'hydrogène, qu'on élimine et qu'on combine avec les gaz de synthèse de la charge, et la quantité du gaz contenant de l'hydrogène est suffisante pour obtenir le rapport molaire voulu entre l'hydrogène et l'oxyde de carbone dans la zone de réaction ;

5° La pression dans la zone de la réaction de synthèse est comprise entre 140,6 et 231,2 kg./cm² et est réduite à une valeur de 7,0 à 35,1 kg./cm² une fois les produits de la réaction sortis de cette zone ;

6° La pression dans la zone de purge n'est pas réduite.

Société dite :

STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Par représentation :

SIMONNOT, RINDY, BURNELL et POIR.

N° 953.248

Société dite :
Standard Oil Development Company

Pl. unique

