

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE.

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

2563

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 962.947

Synthèse d'alcools.

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

Demandé le 8 mars 1948, à 14^h 11^m, à Paris.

Délivré le 19 décembre 1949. — Publié le 23 juin 1950.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 9 mai 1947 au nom de M. John J. OWEN. — Déclaration du déposant.)

La présente invention se rapporte à un procédé de fabrication de produits oxygénés au moyen d'une réaction de synthèse à partir d'oléfines, de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène. L'invention se rapporte plus particulièrement à un procédé perfectionné de production de produits oxygénés comprenant des aldéhydes et des alcools en employant un catalyseur comprenant du fer sur support inerte, au cours d'une réaction de synthèse

On sait dans le métier faire la synthèse de constituants hydrocarburés contenant plus d'un atome de carbone dans la molécule par mise en contact d'oxyde de carbone et d'hydrogène en présence d'un catalyseur approprié qui est habituellement formé de fer, de cobalt ou de nickel. Ces réactions sont effectuées à des températures allant de 150 à 400° C et sous des pressions qui varient de 3,5 à 52,5 kg/cm² et plus. Dans une opération de ce type, le catalyseur peut être sous forme de lit fixe ou de lit fluidifié. Dans les opérations avec lit fluidifié, les dimensions particulières du catalyseur varient généralement de 20 à 200 microns environ, et plus. Ces petites particules solides sont maintenues à l'état fluide en ébullition au moyen d'un courant ascendant de gaz de suspension, la vitesse de ces gaz variant de 15 à 150 cm par seconde.

Dans ces réactions, on sait également que l'emploi des oléfines donne des alcools. Cette réaction comprend la mise en réaction des oléfines avec un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène en présence d'un catalyseur contenant du cobalt de manière à former une aldéhyde que l'on hydrogène en alcool correspondant. Le rapport de l'hydrogène à l'oxyde de carbone peut varier appréciablement. Des rapports de 0,5 volume d'hydrogène à 4 volumes d'hydrogène par volume d'oxyde de carbone sont usuels. Le rapport préféré est de 1 volume environ d'hydrogène par volume d'oxyde de carbone. Les quantités d'oléfines employées par volume de gaz de synthèse varient de même considérablement, comme d'ailleurs la composition de l'oléfine du courant de chauffe. La réaction de synthèse est généralement conduite sous une pression comprise entre 100 et 300 atmosphères environ et à une température de 93 à 205° C.

Dans ces procédés où l'on emploie un catalyseur au cobalt, on se trouve en présence de ce problème que le cobalt réagit dans les conditions du processus de synthèse en formant du cobalt-carbonyle. Le cobalt-carbonyle reste dissous dans les produits de la réaction et est éliminé de la zone de réaction, ce qui provoque une diminution de la quantité du catalyseur essentiel. Par la suite, au cours de

l'hydrogénation de l'aldéhyde, le cobalt-carbonyle se réduit et il en résulte un dépôt de cobalt dans la zone de réaction d'hydrogénation.

- 5 On a fait diverses suggestions et propositions pour résoudre ce problème. On a, par exemple, suggéré d'employer dans le premier stade une bouillie finement divisée de catalyseur au cobalt, puis de l'enlever de la zone de réaction et de la filtrer après le premier stade. Ce produit est alors soumis à un traitement préliminaire d'hydrogénation de manière à réduire à l'état métallique le cobalt-carbonyle dissous avant l'hydrogénation finale de l'aldéhyde en alcool sur un catalyseur d'hydrogénation séparé et différent. Ce procédé n'est pas entièrement satisfaisant en raison de ce qu'il est nécessaire de pomper la bouillie contenant le solide, et aussi de ce qu'il est nécessaire de filtrer le produit et de récupérer le catalyseur. On a suggéré un autre procédé, à savoir de dissoudre un sel de cobalt d'un acide organique dans la charge fournie à la zone de synthèse.
- 15 On peut employer, par exemple, des sels organiques tels que les sels des acides naphthénique, stéarique ou acides gras équivalents. Ce dernier procédé n'est pas non plus entièrement satisfaisant pour les raisons énumérées ci-dessus.

30 La demanderesse a découvert un procédé perfectionné d'oxo-synthèse comportant l'emploi d'un catalyseur au fer au stade de synthèse, par exemple du fer sur support inerte tel que kieselguhr et hydrogel de silice. Dans le deuxième stade du procédé, on emploie un catalyseur d'hydrogénation du type classique.

- 40 Le procédé de l'invention se comprendra plus facilement en se reportant au dessin qui se rapporte à un mode de réalisation. Les oléfines liquides sont introduites dans la zone de réaction 10 au moyen du tuyau d'alimentation 1. Les gaz de synthèse sont de même introduits dans la zone de réaction 10 au moyen du tuyau 2. Dans un but d'illustration, on suppose que la charge d'oléfines contient de 2 à 18 atomes de carbone dans la molécule. La composition des gaz de synthèse comprend environ 44 % d'oxyde de carbone et environ 55 % d'hydrogène. Ces gaz passent en direction ascendante à travers un lit

de catalyseur comprenant du fer 3 disposé dans la zone 10 de réaction. On emploie des moyens appropriés de distribution et de mise en contact. La zone de réaction 10 est maintenue à une température de l'ordre de 120 à 205° C et sous une pression de l'ordre de 100 à 300 atmosphères. Les produits de la réaction sont évacués en tête de la zone 10 au moyen du tuyau 4, refroidis dans une zone de refroidissement 5 et introduits dans la zone de séparation 6. Les gaz non-condensés sont évacués en tête de la zone de séparation 6 et sont de préférence remis en circuit à la zone 10 au moyen du tuyau 7. Mais ces gaz peuvent aussi être évacués du système au moyen du tuyau 8. Des gaz frais de synthèse peuvent être introduits dans la zone 10 au moyen du tuyau 9. Le produit liquide est évacué de la zone de séparation 6 au moyen du tuyau 11 et introduit à la base de la zone de réaction secondaire 20. Des gaz comprenant de l'hydrogène sont aussi introduits à la base de la zone de réaction 20 au moyen du tuyau 12. Le produit liquide et l'hydrogène passent en direction ascendante à travers un lit de catalyseur au nickel 13 disposé dans la zone de réaction 20. La température dans la zone 20 est maintenue entre 120 et 205° C, la pression étant de 100 à 200 atmosphères. D'une manière générale, la durée de contact est de l'ordre de 15 à 60 minutes et plus. Les produits de la réaction sont évacués en tête de la zone 20 au moyen du tuyau 14, refroidis dans la zone de refroidissement 15 et envoyés dans la zone de séparation 16. Les vapeurs non-condensées sont évacuées en tête de la zone 16 au moyen du tuyau 17. Ces vapeurs peuvent être évacuées du système mais elles sont de préférence remises en circuit à la base de la zone 20 au moyen du tuyau 17A. Le produit hydrogéné est retiré à la base de la zone 16 au moyen du tuyau 18 et traité de toute manière désirable.

95 Le catalyseur qui est employé dans le stade initial comprend un catalyseur contenant du fer sur support inerte. Les supports préférés comprennent du kieselguhr et de l'hydrogel de silice. Le catalyseur peut être préparé par tout procédé approprié. Un procédé préféré de préparation d'un catalyseur comprenant du fer sur support d'hydrogel de silice consiste à mélanger de l'hydrogel de silice (80

à 90 % d'eau), du nitrate ferrique, du nitrate cuivrique et du carbonate de potassium. Le produit est alors séché à une température de l'ordre de 260 à 315° C et traité à une température de l'ordre de 427 à 538° C. D'une manière générale, on préfère que le catalyseur comprenne de 20 à 40 % de fer de 0,3 à 3 % de cuivre et de 50 à 75 % environ de support inerte, et de 0,05 à 1 % de carbonate de potassium environ.

Les exemples suivants sont donnés à titre d'illustration.

Exemple 1. — On prépare comme décrit

ci-dessus un catalyseur comprenant du fer sur support d'hydrogel de silice. Le produit est séché à une température d'environ 288° C, puis chauffé pendant trois heures à une température d'environ 455° C. Le catalyseur ainsi obtenu a la composition suivante :

Fer, 31 % ;
Cuivre, 1,3 % ;
Silice, 67,7 % ;
Carbonate de potassium, 0,08 %.

On emploie ce catalyseur pour le traitement du diisobutylène dans les conditions suivantes :

	9 Diisobutylène.	9 Diisobutylène.
Catalyseur réduit au moyen de H ² pendant 4 heures à 370° C. Concentration en catalyseur.		
(p. 100 en poids de la charge).....		
Charge.....		
<i>Phase de synthèse.</i>		
Rapport H ² /CO dans gaz de synthèse.....	1,2	1,2
Température en °C.....	135	135
Pression en kg/cm ²	210	210
Transformation p. 100.....	92	61
<i>Analyse du produit.</i>		
Indice d'hydroxyle.....	41	Produit soumis à l'hydrogénation après élimination du catalyseur de synthèse.
Indice de carbonyle.....	257	
Indice de saponification.....	13	
Indice d'acide.....	0,7	
<i>Phase d'hydrogénation.</i>		
Catalyseur.....		Nickel sur support.
Catalyseur p. 100 de la charge.....		16
Température en °C.....		177
Pression en kg/cm ²		189
<i>Analyse du produit hydrogéné.</i>		
Indice d'hydroxyle.....		186
Indice de carbonyle.....		1
Indice de saponification.....		3a
Indice d'acide.....		0,2

Dans cette première opération, il est évident d'après l'indice de carbonyle (257) qu'il s'est fait une grosse production d'aldéhydes dans la phase de synthèse.

Dans le second essai, il est évident d'après l'indice d'hydroxyle (186) qu'il s'est produit beaucoup d'alcools.

Exemple 2. — On se sert, dans l'opération A d'un catalyseur comprenant 100 parties de fer, 30 parties de terre de diatomées, 4 parties de cuivre et 0,25 partie de K²O. Ce catalyseur se prépare en mélangeant de la terre de diatomées (Kieselguhr) avec une

solution chaude de nitrates métalliques. La température du mélange est de 65° 5. On ajoute une solution de carbonate de potassium à la même température jusqu'à ce que l'on obtienne un pH de 8. Le mélange est lavé de manière à éliminer complètement les nitrates et le pH est de nouveau réglé à 8. On filtre le résidu, on le sèche et on le chauffe à 455° C.

On emploie dans l'opération B un catalyseur de synthèse au fer (sans support) qui, analysé avant réduction, comporte environ 69 % de fer et 27 % d'oxygène, 2,5 % de

[962.947]

— 4 —

Al₂O₃ et 1 % de K₂O. Les deux catalyseurs sont réduits au moyen d'hydrogène pendant

quatre heures à 482° C.

Voici les résultats des opérations :

OPÉRATION.		A	B
Concentration du catalyseur (p. 100 en poids de la charge).....		12,8	34,4
Charge.....		Diisobutylène.	Diisobutylène.
<i>Phase de synthèse.</i>			
Rapport H ² /CO dans le gaz de synthèse.....		1,2	1,2
Température en °C.....		177	177
Pression en kg/cm ²		210	210
Transformation.....		76 p. 100	40 p. 100
<i>Analyse du produit.</i>			
Indice d'hydroxyle.....		Produit soumis à l'hydrogénation après élimination du catalyseur de synthèse.	
Indice de carbonyle.....			
Indice de saponification.....			
Indice d'acide.....			
<i>Phase d'hydrogénation.</i>			
Catalyseur.....		Nickel supporté.	
Catalyseur p. 100 en poids de la charge.....		16	
Température en °C.....		177	
Pression en kg/cm ²		189-196	
<i>Analyse du produit hydrogéné.</i>			
Indice d'hydroxyle.....		272	
Indice de carbonyle.....		4	
Indice de saponification.....		2	
Indice d'acide.....		0,2	

Il ressort de la comparaison des conversions obtenues dans les deux opérations que le catalyseur supporté de l'opération A est supérieur au catalyseur non-supporté de l'opération B bien que ledit catalyseur de l'opération B soit présent en plus grande quantité (76 % de transformation contre 40 % de transformation).

Le mélange d'oléfine peut comprendre des oléfines pures ou des oléfines contenant des paraffines, etc. En général, on préfère que les oléfines comprennent de 2 à 18 atomes de carbone dans la molécule. Les oléfines contenant de 8 à 18 atomes de carbone dans la molécule sont particulièrement désirables. Dans la phase d'hydrogénation, on peut employer tout catalyseur tel que le nickel, le cuivre, le tungstène ou les sulfures des groupes VI et VIII. Les températures d'hydrogénation sont généralement comprises entre 65°5 et 232° C dans le cas des catalyseurs au nickel et au cuivre, et les pressions usuelles sont généralement de l'ordre de 100 à 300 atmosphères. La quantité de gaz de synthèse par rapport aux oléfines employées peut varier considérablement, par exemple de 17,8

à 800 mètres cubes pour 100 litres d'oléfines. On emploie généralement de 45 à 280 mètres cubes de gaz de synthèse pour 100 litres d'oléfines.

Le procédé de la présente invention n'est pas limité par une théorie ou un mode de fonctionnement quelconques.

RÉSUMÉ.

Procédé de synthèse de composés oxygénés dans lequel on met en contact des oléfines, de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène dans un premier stade de manière à former des aldéhydes, lesdites étant ensuite hydrogénées dans un stade secondaire de manière à former des alcools, procédé caractérisé par les points suivants séparément ou en combinaisons :

1° Dans le stade initial on se sert d'un catalyseur comprenant du fer sur un support;

2° Ledit support est de l'hydrogel de silice;

3° Ledit support est du kieselguhr;

4° Le catalyseur appliqué dans le stade

initial comprend de 20 à 40 % de fer, de support inerte et de 0,05 à 1 % de carbonate
0,3 à 3 % de cuivre, de 50 à 75 % d'un de potassium.

Société dite :

STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Par préparation :

SIMONSON, RINUX, BLENDALL et PONT.

N° 962.947

Société dite:

Pl. unique

Standard Oil Development Company

