

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 963.334

2582

Procédé de synthèse de composés organiques oxygénés.

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

Demandé le 16 mars 1948, à 14^h 36^m, à Paris.

Délivré le 26 décembre 1949. — Publié le 5 juillet 1950.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 5 juin 1947, au nom de M. Paul T. PARKER. — Déclaration du déposant.)

L'invention concerne la préparation des composés organiques oxygénés par réaction des oléfines avec l'hydrogène et l'oxyde de carbone et plus particulièrement un procédé permettant une meilleure utilisation des oléfines dans les opérations de cette nature.

On sait qu'on peut préparer les composés organiques oxygénés par synthèse à partir des oléfines ou des dioléfines en les faisant réagir avec l'hydrogène et l'oxyde de carbone en présence de catalyseurs contenant du cobalt, du fer, du nickel ou métaux analogues par une opération en deux temps, dont le premier temps a pour effet de former principalement des aldéhydes et des cétones et de faibles proportions d'alcools, en présence des catalyseurs précités, et le second temps consiste à hydrogéner le produit du premier temps pour transformer les aldéhydes et les cétones en alcools correspondants. Le catalyseur servant à la première opération peut être employé dans la seconde. Cependant, la seconde opération peut être catalysée par des catalyseurs d'hydrogénation connus, tels que le nickel métallique, le nickel déposé sur un support de kieselguhr, ou d'autres. Le catalyseur de la première opération contient généralement des activateurs, tels que l'oxyde de thorium, la magnésie, etc.

Les alcools obtenus par ce procédé con-

tiennent normalement un atome de carbone de plus que l'oléfine servant de matière première, la position du groupe hydroxyle d'addition dépendant de la position de la double liaison de l'oléfine. Les oléfines à employer comme matières premières peuvent donc être choisies en fonction de l'usage auquel l'alcool préparé est destiné.

Par exemple, on peut préparer un détergent tel que le lauryl sulfate de sodium, en partant d'une oléfine telle que l'undécène-1, par la synthèse alcoolique. D'autres oléfines et dioléfines telles que l'éthylène, le propylène, le butylène, les pentènes, les hexènes, le butadiène, les pentadiènes, les polymères d'oléfines tels que le diisobutylène, le triisobutylène, les polypropylènes et les fractions oléfiniques provenant de la synthèse des hydrocarbures des opérations de cracking thermique ou catalytique et d'autres sources, peuvent servir de matières premières suivant la nature des aldéhydes et des alcools qu'on désire préparer. La charge d'oléfines peut consister en oléfines pures ou en mélanges d'hydrocarbures contenant des oléfines. En général, on donne la préférence aux oléfines contenant de 2 à 10 atomes de carbone et plus particulièrement de 8 à 18 atomes de carbone dans la molécule.

Le mélange des gaz de synthèse contenant

de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone peut provenir de sources ordinaires quelconques, telles que les matières solides ou gazeuses carbonées d'une manière connue en soi et contenant des proportions quelconques à volonté d'hydrogène et d'oxyde de carbone. Le rapport en volume peut être compris entre 0,5 et 4,0 volumes d'hydrogène par volume d'oxyde de carbone, mais on donne la préférence à environ 1,0 volume d'hydrogène par volume d'oxyde de carbone. La réaction des oléfines avec l'hydrogène et l'oxyde de carbone s'effectue généralement à une pression comprise entre environ 100 et 300 atmosphères et à une température comprise entre environ 65 et 232° C.

La quantité de $H^2 + CO$ par rapport aux oléfines peut varier entre des limites étendues, par exemple entre 17,8 et 800 m³ de H^2CO par 100 litres de la charge d'oléfine. En général, cette proportion est d'environ 44,5 à 270 m³ de $H^2 + CO$ par 100 litres d'oléfine de la charge. La température de l'opération d'hydrogénation est généralement comprise entre environ 65 et 232° C et on obtient de bons résultats avec une pression comprise entre environ 100 et 300 atmosphères.

Les catalyseurs de la première opération sont généralement employés sous forme de savons du métal catalytiquement actif avec des acides gras de poids moléculaire élevé, tels que les acides stéarique, palmitique, oléique, naphthénique, linoléique et analogues, de provenance naturelle ou synthétique. Par exemple, les savons métalliques tels que le stéarate de cobalt, l'oléate de nickel, le naphthénate de cobalt et le linoléate de fer sont des catalyseurs donnant satisfaction. Ces sels sont solubles dans la charge d'oléfine liquide et peuvent être introduits dans la zone de réaction sous forme de solutions dans des hydrocarbures ou à l'état dissous dans la charge d'oléfine.

L'opération s'effectue ordinairement en faisant passer la totalité du produit oxygéné provenant de la première opération avec les oléfines n'ayant pas réagi dans la seconde zone de réaction dans laquelle ce produit subit une hydrogénation. Les oléfines non transformées subissent ainsi une hydrogénation pendant la seconde opération en formant

des hydrocarbures saturés, qui n'ont pas grande valeur et constituent une perte du point de vue économique de l'opération. Le principal objet de l'invention consiste dans un procédé permettant de réaliser une utilisation économique des oléfines n'ayant pas réagi au cours d'une passe unique dans la première zone de réaction.

Suivant l'invention, ce résultat peut être obtenu en faisant subir à la totalité du produit provenant de l'opération d'oxygénation un traitement de distillation ayant pour but de séparer les oléfines n'ayant pas réagi des produits oxygénés et en remettant en circuit les oléfines ainsi séparées dans la zone d'oxygénation. On a constaté au cours d'essais que des précautions spéciales doivent être prises au cours du traitement de distillation pour empêcher une condensation excessive des aldéhydes qu'on désire obtenir susceptible de provoquer la formation d'un pourcentage extrêmement élevé de produits lourds indésirables dans le produit d'hydrogénation.

Suivant l'invention, on peut atténuer notablement ou empêcher complètement cette condensation des aldéhydes en effectuant la distillation de la totalité des produits oxygénés sous pression réduite comprise par exemple entre 5 et 500 mm de mercure suivant l'intervalle des points d'ébullition des oléfines de la charge initiale. Plus particulièrement, lorsqu'on emploie des oléfines à points d'ébullition compris entre environ 93 et 107° C sous la pression atmosphérique, la distillation peut s'effectuer sous une pression d'environ 10 à 50 mm de mercure, à une température d'environ 21 à 65° C. Le moyen le plus avantageux d'effectuer cette opération consiste dans une distillation par détente en faisant détendre le produit chaud sortant de la première zone, c'est-à-dire de la zone d'hydrogénation, dans une zone à basse pression maintenue à une pression réduite comprise dans l'intervalle qui vient d'être indiqué. Dans ces conditions, la chaleur sensible du produit liquide sortant de la zone d'oxygénation sert à provoquer la distillation ou la détente des oléfines. On peut ensuite faire passer les éléments oxygénés dans une zone d'hydrogénation ordinaire, tandis qu'on remet en circuit les oléfines séparées dans la zone d'oxygénation.

L'invention est facile à comprendre d'après la description détaillée qui en est donnée ci-après, avec le dessin ci-joint à l'appui dont la figure unique représente schématiquement une installation convenant à l'application dans la pratique d'une forme de réalisation choisie de préférence de l'invention.

Suivant le dessin, un mélange d'oléfines de la charge et du catalyseur d'oxygénation dissous arrivant par un tuyau 1, est refoulé au moyen d'un compresseur 3 par un tuyau 5 dans une chambre d'oxygénation 10. Les oléfines qui peuvent provenir d'une source quelconque ordinaire peuvent avoir des points d'ébullition compris entre environ 38 et 260° C et de préférence pas sensiblement inférieure à 65° C. Quoiqu'on puisse employer un catalyseur d'oxygénation quelconque ordinaire, on a constaté qu'on obtient des résultats satisfaisants en employant des savons de fer, cobalt et nickel avec des acides gras de poids moléculaire élevé provenant de la synthèse catalytique des hydrocarbures en partant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène.

Les produits de la synthèse des hydrocarbures, en particulier ceux qui bouillent à une température supérieure à 110° C contiennent de 5 à 10% ou davantage d'acides qui peuvent être extraits par des solutions d'alcalis caustiques. On a constaté par des essais qu'en particulier les sels de cobalt de ces acides sont des catalyseurs efficaces dans la synthèse des composés oxygénés en partant des oléfines et des gaz de synthèse, ainsi que l'indiquent les essais suivants :

On neutralise 35 g des acides extraits d'une fraction à points d'ébullition compris entre 177 et 201° C du produit de synthèse des hydrocarbures au moyen d'une solution de 8,0 g de NaOH dans 600 cm³ d'eau chauds. On ajoute à cette solution 100 cm³ d'une solution aqueuse de 24 g de chlorure cobaltoux hydraté. On fait digérer le mélange pendant deux heures sur une plaque chauffée, on le lave avec de l'eau chaude et on sèche le précipité à l'état de gomme dans un four à vide.

On dissout une solution de 3,6 g du sel de cobalt préparé de la manière décrite ci-dessus dans un mélange de 360 g de diisobutylène et de 14,4 g d'alcools à Cⁿ.

traite la solution pendant 5 heures sous une pression du gaz de synthèse de 210,9 kg/cm² et à une température de 140° C. En distillant le produit, on constate que 79 % du diisobutylène se sont transformés en composés oxygénés.

Si on se reporte de nouveau au dessin, on fait passer les oléfines liquides de la chambre de réaction 10 contenant environ 0,05 à 0,5 % de l'élément métallique actif d'un catalyseur d'oxygénation de haut en bas et en contre-courant avec le gaz de synthèse introduit à la partie inférieure de la chambre de réaction 10, par un compresseur 12, par un tuyau 14, sous une pression d'environ 210,9 kg/cm². La proportion entre l'hydrogène et l'oxyde de carbone dans le gaz de synthèse est maintenue de préférence à une valeur d'environ 1 : 1 et on introduit un excès notable du gaz de synthèse par rapport à la quantité théoriquement nécessaire à la transformation des oléfines. Cet excès peut atteindre environ trois à trente fois la quantité théorique. La chambre de réaction 10 est maintenue de préférence à une température d'environ 121 à 201° C. Le gaz de synthèse non transformé sort à la partie supérieure de la chambre de réaction 10 par un tuyau 16 et peut être remis en circuit par un tuyau 18 dans le tuyau d'arrivée du gaz de synthèse 11, puis dans la chambre de réaction 10. Les éléments inertes peuvent être évacués du tuyau 16 par des tuyaux 20 et 22.

Le produit liquide de la réaction contenant une certaine quantité de gaz en dissolution et, ou en suspension sort à la partie inférieure de la chambre de réaction 10 par un tuyau 24 et passe dans un séparateur 26 dans lequel les gaz se séparent du produit liquide. On peut faire sortir les gaz séparés du séparateur 26 par un tuyau 28 et les faire revenir dans la chambre de réaction 10 par le tuyau 18. Les éléments gazeux indésirables peuvent être évacués par le tuyau 22.

Le produit liquide présent dans le séparateur 26, qui est encore sensiblement à la température et à la pression de la chambre de réaction 10, sort par un tuyau 29 et se détend dans une tour de distillation à vide à basse pression 30. Dans les conditions d'oxygénation indiquées ci-dessus, on peut faire fonctionner la tour de distillation 30 à

une pression appropriée comprise entre environ 5 et 500 mm de mercure et à une température juste suffisante pour provoquer la détente des oléfines non transformées. Dans ces conditions, les oléfines non transformées peuvent sortir à la partie supérieure de la tour de distillation 30 par un tuyau 32. Les produits légers oléfiniques se condensent dans un réfrigérant 34 et reviennent par un tuyau 36 dans le tuyau d'arrivée de la charge d'oléfine 1 puis sont refoulés par le compresseur 3 et le tuyau 5 dans la chambre de réaction 10. La charge oléfinique peut ainsi être à peu près complètement transformée en composés oxygénés à points d'ébullition relativement plus élevés, tandis qu'on évite à peu près complètement la condensation des aldéhydes dans la tour de distillation 30.

Les éléments de l'installation décrits ci-dessus sont les éléments nouveaux essentiels de l'invention. Les autres éléments de l'installation sont en principe ceux d'une installation normale qu'on peut faire fonctionner d'une manière quelconque habituelle. Une courte description d'un mode d'exécution-type de l'opération est donnée ci-après.

Les produits oxygénés liquides sortent à la partie inférieure de la tour de distillation 30 et arrivent par un tuyau 38 dans une zone d'élimination du catalyseur 50 qui est remplie d'une substance solide catalytiquement inerte, telle que la pierre ponce, un garnissage céramique, un *grit* de silice, l'alumine, etc. L'hydrogène recueilli plus tard dans l'opération, ainsi qu'il sera indiqué plus loin, peut être introduit dans la zone 50 par un tuyau 52 et y circuler en contre-courant avec le produit oxygéné liquide. La zone d'élimination du catalyseur 50 est maintenue de préférence à une température d'environ 93 à 204° C, à laquelle le catalyseur qui entre dans la zone 50 principalement sous forme de métal carbonylé, se décompose en métal et oxyde de carbone. Le métal se dépose sur le garnissage inerte de la zone 50 tandis que l'oxyde de carbone est purgé par l'hydrogène. Un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène sort par un tuyau 54 pour être évacué par un tuyau 56 ou être amené par un tuyau 58 dans un méthaneur 60, dans lequel il se transforme thermiquement ou catalytiquement en méthane d'une manière

connue courante. On peut faire passer le mélange d'hydrogène et de méthane par un tuyau 62 dans la chambre d'hydrogénation 65.

Le produit oxygéné liquide ainsi débarrassé du catalyseur d'oxygénation sort de la zone 50 par un tuyau 64 et arrive à la partie supérieure de la chambre d'hydrogénation. En même temps, un compresseur fait arriver dans cette chambre d'hydrogénation 65 par le tuyau 67 une quantité d'hydrogène suffisante pour transformer les aldéhydes et les cétones contenues dans la charge oxygénée en alcools correspondants. La chambre d'hydrogénation 65 contient une masse 66 d'un catalyseur d'hydrogénation ordinaire quelconque. Par exemple lorsque le catalyseur d'hydrogénation est le nickel, on peut faire fonctionner la chambre d'hydrogénation 65 sous une pression comprise entre environ 21,0 et 210,9 kg/cm², à une température d'environ 93 à 204° C et avec un débit d'hydrogène d'environ 90 à 270 m³ par 100 litres de la charge. Le catalyseur peut être employé sous forme de couches fixes ou mobiles ou en suspension dans la charge liquide. Les détails des opérations d'hydrogénation sont connus et par suite il est inutile de les décrire en détail. L'hydrogène n'ayant pas réagi peut sortir à la partie supérieure de la chambre de réaction 65 par un tuyau 71 et être évacué par un tuyau 73 mis en circuit par un tuyau 75 en passant par les tuyaux 52 et ou 77 dans la zone d'élimination du catalyseur 50, ainsi qu'il a été décrit ci-dessus ou dans la chambre d'hydrogénation 65. Le courant du produit hydrogéné sort de la chambre de réaction 65 par un tuyau 79 et on peut le faire passer dans un séparateur 80 dans lequel le gaz entraîné peut se séparer du produit liquide. L'hydrogène séparé dans le séparateur 80 peut être remis en circuit par un tuyau 81 dans le tuyau d'arrivée de l'hydrogène 67. L'alcool liquide du produit final sort par un tuyau 83. On peut le faire passer dans une installation ordinaire quelconque de récupération du produit, non représentée.

L'installation représentée sur le dessin peut subir diverses modifications. On peut faire arriver dans le tuyau 1 d'autres catalyseurs d'oxygénation ordinaires que ceux qui

ont été indiqués spécialement. Par exemple, on peut employer des catalyseurs métalliques à l'état de fine division, insolubles, dans une suspension aqueuse ou dans une suspension d'huile. Le nickel peut être remplacé par d'autres catalyseurs d'hydrogénation tels que le tungstène, ou les sulfures des métaux des groupes VI et VIII de la table périodique. D'autres variantes évidentes pour les spécialistes sont possibles, tout en restant conformes au principe de l'invention.

La supériorité de la présente invention sur les procédés ordinaires est mise en évidence ci-après par les résultats des essais suivants :

On a préparé un composé oxygéné en partant des oléfines et du gaz de synthèse de la manière suivante :

On traite d'une manière continue une charge de diisobutylène contenant, à titre de catalyseur, 1% de stéarate de cobalt dissous et 4% d'un alcool à C⁴ servant à dissoudre le catalyseur avec un mélange de H₂CO en proportions de 1 : 1 sous une pression au manomètre de 210,9 kg/cm² et à une température de 119 à 151° C dans une chambre de réaction garnie de 300 cm³ de gel de

silice. On fait passer la charge d'oléfine dans la chambre de réaction sous un débit de 75 à 150 cm³ par heure, en introduisant le gaz de synthèse avec un débit moyen d'environ 178 m³ par 100 litres de la charge d'oléfine. Le produit provenant de cette opération contient 56,2% en poids de composé oxygéné et 43,8% en poids d'oléfine non transformée.

On ajoute à une portion de ce composé oxygéné environ 0,19% en poids de p-butyl tertiaire-catéchine à titre d'antipolymérisant. On distille séparément sous la pression atmosphérique un échantillon du produit oxygéné initial et un échantillon d'une portion contenant la p-butyl tertiaire catéchine. On distille un second échantillon du produit initial sous une pression de 10 mm de mercure suivant l'invention. On fait subir aux produits de ces trois essais une hydrogénation séparée en présence d'un catalyseur de nickel déposé sur du kieselguhr contenant environ 60% de nickel à une température de 177° C, sous une pression au manomètre de 189,8 kg/cm² pendant environ 12 heures. Les résultats obtenus sont indiqués ci-après.

QUANTITÉ D'OLÉFINE			
n'a pas pu être éliminée par distillation à la			
Température de distillation	Pression	résultats obtenus	
		en poids de p-butyl tertiaire catéchine	en poids de H ₂
Distillation du produit hydrogéné, premier essai en poids par litre :			
101,1-111° C.	0,1	0,0	0,0
101,1-177° C.	0,0	0,0	0,0
101,1-111° C.	0,3	0,0	0,0
produit purifié	0,0	0,0	0,0

On voit d'après les chiffres qui précèdent que la condensation des aldéhydes à C⁴ a été supprimée d'une manière efficace par la distillation sous pression réduite, tandis que la distillation en présence d'un anticondensation sous la pression n'empêche pas la condensation des aldéhydes d'une manière efficace.

Bien entendu l'invention ne doit pas être

considérée comme limitée aux formes de réalisation représentées et décrites qui n'ont été choisies qu'à titre d'exemple.

RESTE EN

Procédé de préparation des composés organiques oxygénés en faisant réagir les oléfines avec l'oxyde de carbone et l'hydrogène dans une zone d'oxygénation dans des conditions

d'oxygénation de température et de pression en présence d'un catalyseur d'oxygénation, caractérisé par les points suivants, séparément ou en combinaisons :

5 1° On fait sortir un mélange de produits oxygénés et d'oléfines non transformées de la zone d'oxygénation, on distille ce mélange sous pression réduite de façon à séparer les oléfines non transformées des produits oxy-
10 gènes sans condensation excessive des aldéhydes et on remet en circuit ces oléfines séparées dans la zone d'oxygénation;

2° Cette pression réduite est comprise entre environ 5 et 500 mm de Hg;

15 3° Les produits oxygénés subissent une hydrogénation dans des conditions d'hydrogénation de température et de pression en présence d'un catalyseur d'hydrogénation de façon à transformer les aldéhydes et les cé-
20 tones en alcools correspondants;

4° Le catalyseur est le sel d'un métal choisi parmi ceux du groupe du cobalt, du fer et du nickel avec un acide gras de poids moléculaire élevé recueilli dans le produit
25 liquide de la synthèse catalytique des hydrocarbures en partant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène;

5° La pression réduite est sensiblement inférieure à la pression d'oxygénation et le

mélange précité se détend d'une zone main- 30 tenue sensiblement à la pression d'oxygénation et à une température qui n'est pas sensiblement inférieure à la température d'oxygénation dans une zone de distillation maintenue à cette pression réduite de façon à
35 utiliser la chaleur sensible du mélange pour le distiller dans la zone de distillation;

6° On fait sortir les vapeurs d'oléfine de la zone de distillation, on en fait sortir sépa- 40 rément le produit oxygéné liquide, on condense les vapeurs d'oléfine et on fait revenir les vapeurs d'oléfine condensées dans la zone d'oxygénation;

7° On débarrasse le mélange sortant de la zone d'oxygénation dans une zone de sépa- 45 ration des gaz entraînés avant de la faire passer dans la zone de distillation;

8° La zone de séparation est maintenue à une température et sous une pression de nature à maintenir les oléfines non transfor- 50 mées à l'état liquide;

9° Le produit oxygéné subit l'hydrogénation à l'état liquide.

Société dite :

STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Par procuration :

Симонов, Ринк, Блесберг и Пош.

