

**BREVET D'INVENTION.**

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 965.313



**Procédé de préparation de composés organiques oxygénés.**

Société dite : N. V. DE BATAAFSCHE PETROLEUM MAATSCHAPPIJ résidant aux Pays-Bas.

**Demandé le 26 avril 1948, à 15<sup>h</sup> 30<sup>m</sup>, à Paris.**

**Délivré le 15 février 1950. — Publié le 8 septembre 1950.**

(Demande de brevet déposée aux Pays-Bas le 2 mai 1947. — Déclaration du déposant.)

L'invention concerne un procédé de préparation des composés organiques oxygénés par conversion de composés carbonés contenant au moins une liaison oléfinique double, par un gaz contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, en présence d'un catalyseur, en dérivés oxygénés, tels que les aldéhydes et des alcools. Cette réaction connue sous le nom de réaction « oxo » s'effectue généralement en deux opérations distinctes. La première opération fournit principalement des aldéhydes, qui, par hydrogénation, se transforment en alcools au cours de la seconde opération.

15 L'opération peut s'effectuer en présence d'un catalyseur à l'état de fine division en suspension ou d'un catalyseur immobile dans une chambre de réaction. Au cours de la dernière opération le métal catalytique sort d'une manière continue de la chambre de réaction sous forme de composé volatil et/ou d'un composé soluble dans le produit de la réaction. Il est donc nécessaire de faire arriver le métal catalytique dans la chambre de réaction, ce qui se fait en ajoutant des solutions de sels d'acides organiques du métal actif.

30 Cette introduction du métal actif à l'état dissous s'effectue en traitant le produit de la réaction sortant de la chambre de réaction par l'hydrogène à température élevée, ce qui

a pour effet de déposer le métal actif dissous sur une charge de remplissage, après quoi le métal se retransforme finalement en composé soluble qu'on désire obtenir. Par conséquent ce dernier procédé est compliqué et assez coûteux.

Le premier procédé qui consiste à employer le catalyseur à l'état de fine division a l'inconvénient d'obliger à faire circuler la suspension du catalyseur au moyen de pompes, qui sont exposées à une usure excessive. Le catalyseur se pulvérise aussi à la longue en donnant lieu à des difficultés au moment du filtrage. De plus le catalyseur en suspension a l'inconvénient d'avoir tendance à se déposer.

Le procédé suivant l'invention permet de remédier à ces inconvénients et comporte encore d'autres avantages.

On a constaté que l'opération de conversion des composés carbonés contenant au moins une liaison oléfinique double en dérivés oxygénés, par l'action d'un gaz contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, peut s'effectuer d'une manière avantageuse en faisant passer un gaz contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène à travers une zone contenant un métal ou un composé métallique susceptible de former des composés volatils contenant CO et H<sub>2</sub>, dans des conditions favorisant la formation de ces

composés volatils, et en se servant de ces composés une fois formés pour effectuer la conversion.

Suivant le procédé de l'invention, le composé métallique volatil peut être introduit dans la zone de réaction en phase gazeuse et par suite on peut se passer des pompes spéciales qui existent dans les procédés connus. Un des métaux convenant particulièrement à la formation des composés volatils contenant CO et H, est le cobalt, qui est susceptible de former l'hydrocarbonyle de cobalt volatil.

Les métaux peuvent être déposés dans la zone de réaction pour la préparation des composés volatils sur un support, tel que la pierre ponce, la majolique, le grès, l'oxyde d'aluminium, le kieselnhr ou le gel de silice.

Parmi les composés métalliques on peut citer les sels des acides inorganiques et organiques. D'autres composés pouvant être utilisés sont les composés carbonyle et les alliages et mélanges de cobalt avec d'autres métaux, par exemple un mélange de cobalt et de zinc en poudre. Lorsqu'on emploie des sels métalliques il peut être avantageux d'ajouter un agent d'absorption susceptible de se combiner avec le radical acide mis en liberté. Des agents d'absorption appropriés sont par exemple le cuivre, l'argent ou le zinc à l'état de fine division. Par exemple on peut mélanger le chlorure de cobalt avec du cuivre à l'état de fine division. Pendant que le gaz contenant l'oxyde de carbone et l'hydrogène passe à travers, dans des conditions appropriées, l'hydrocarbonyle de cobalt se forme et le chlore se combine simultanément avec le cuivre.

Suivant le procédé de l'invention on peut faire passer à travers la zone préliminaire contenant le métal, la totalité du gaz contenant l'oxyde de carbone et l'hydrogène nécessaire à la formation des dérivés oxygénés, ou une portion de ce gaz.

Lorsqu'on ne fait passer à travers la zone préliminaire qu'une portion du gaz nécessaire à la réaction, le gaz sortant de cette zone peut être mélangé avec une autre portion du gaz de la réaction, ce qui abaisse la pression partielle des composés volatils et évite le risque d'une décomposition fâcheuse des composés métalliques volatils. Il est possible aussi, en réglant les débits des deux

courants de gaz, de régler d'une manière simple la quantité du composé métallique volatil qui passe dans le récipient de réaction.

On peut faire passer le gaz contenant l'oxyde de carbone et l'hydrogène à travers la zone contenant le métal à une température comprise entre 50 et 200° C, et de préférence entre 80 et 120° C. Les pressions partielles de CO et H<sup>2</sup> dans le gaz sont avantageusement au moins égales à 10 atmosphères et de préférence au moins égales à 30 atmosphères. La pression totale varie de préférence entre 100 et 200 atmosphères. Le gaz à l'eau d'une composition quelconque est un gaz approprié. Les conditions peuvent être choisies dans la zone préliminaire, qui contient la masse dans laquelle se trouve le métal, de façon à favoriser au maximum la formation de l'hydrocarbonyle. On peut donc choisir un gaz dans lequel les proportions entre l'oxyde de carbone et l'hydrogène sont aussi avantageuses que possible; on a constaté qu'une proportion entre CO et H<sup>2</sup> de 1 : 3 à 1 : 0,1, par exemple de 1 : 1 convient à la formation du composé métallique volatil. La quantité d'hydrocarbonyle métallique formé est choisie de préférence de façon à faire passer dans la chambre de réaction 0,01 à 0,3 % en poids par exemple de cobalt, calculé d'après le poids du composé oléfinique initial à convertir en composés organiques oxygénés, mais ce pourcentage peut être plus fort, par exemple atteindre 1 % en poids ou davantage.

On peut faire passer le gaz contenant l'oxyde de carbone et l'hydrogène à travers la zone contenant le métal, soit séparément, soit en combinaison avec le composé initial. Dans ce dernier cas il est possible que des composés d'addition du composé métallique volatil se forment avec les composés carbonés non-saturés, et par suite la concentration en composés de cobalt actifs peut devenir plus forte que si on fait passer le gaz à travers la masse en l'absence d'oléfines.

Il est probable que le composé métallique volatil contenant CO et H, ou le produit d'addition, exerce une action catalytique dans la conversion des composés carbonés non-saturés, et que par suite, dans le procédé suivant l'invention, la concentration du composé catalytique soit déjà suffisante au commence-

ment de la réaction, tandis que, dans le procédé connu, le composé contenant CO et H doit se former d'abord dans la chambre de réaction. La réaction commence donc dès le début, tandis que l'usage de l'installation à haute pression est intensifiée.

La chambre de réaction peut contenir une substance de remplissage ou un support sur lequel est déposé le métal, par exemple le cobalt ou un composé de ce métal.

Les exemples suivants ont pour but de rendre l'invention plus facile à comprendre.

*Exemple 1.* — On fait passer du gaz à l'eau préchauffé contenant 45% CO et 55% H<sup>2</sup> à travers un réservoir à haute pression contenant une masse formée de cobalt déposé sur la pierre ponce, et contenant 30% en poids de cobalt, avec un débit de 2.200 litres (à 0° et 760 mm) par litre de masse contenant du cobalt et par heure. La pression est maintenue à 200 atmosphères tandis que la température de la masse atteint 110° C. Le gaz sortant du réservoir contient 3-5 gr de cobalt sous forme de composés volatils, par mètre cube de gaz. On fait passer ce gaz dans le récipient de la réaction, pour y convertir une fraction d'octènes, contenant 88% d'octènes, qu'on fait passer dans le récipient de la réaction après préchauffage à 100° C. La température dans le récipient de réaction est de 140° C, et, sous l'effet de la réaction, elle monte à 180° C vers le milieu du récipient de réaction. Le débit des hydrocarbures oléfiniques passant dans le récipient est de 0,5 kg par litre de l'enceinte de réaction et par heure. La pression dans le récipient de réaction est de 200 atmosphères, comme dans le réservoir. A la fin de l'essai la paroi du récipient de réaction était recouverte d'une couche mince de cobalt métallique. On fait passer le mélange sortant du récipient de réaction dans un séparateur à haute pression, dans lequel le gaz se sépare du liquide. Puis on diminue la pression agissant sur le liquide à la pression atmosphérique. Après la décomposition des composés de cobalt carbonyle éventuels dissous dans le liquide, on fait subir au produit de la réaction une hydrogénation en le chauffant à 150° C en présence de nickel déposé sur un support de kieselguhr, et faisant passer un courant d'hydrogène.

L'hydrogénation s'effectue à 180° C sous une pression de 200 atmosphère. Le produit final contient 32% d'octanes, 62% d'alcools nonyliques et 6% d'huile visqueuse à point d'ébullition plus élevé.

*Exemple 2.* — On fait passer du gaz à l'eau préchauffé contenant 45% CO et 55% H<sup>2</sup> à travers un réservoir à haute pression contenant une masse formée de cobalt déposé sur de la pierre ponce, avec une teneur de 30% en poids de cobalt, avec un débit de 2.200 litres (à 0° C et 760 mm) par litre de masse contenant le cobalt et par heure, en même temps que 2,2 litres d'une fraction d'oléfines à C<sup>7</sup>—C<sup>8</sup> contenant 89% d'oléfines par litre de la masse contenant le cobalt. La pression est maintenue à 150 atmosphères et la température est de 80° C. Le mélange sortant du réservoir passe dans le récipient de réaction. La teneur en cobalt des oléfines, avant leur entrée dans le récipient en réaction, est de 1% en poids. Le gaz à l'eau contient en outre 0,06 gr de cobalt par m<sup>3</sup>. La température dans le récipient de réaction, est de 130° C, et sous l'effet de la réaction elle s'élève à 160° C vers le milieu du récipient de réaction. La chambre de réaction est remplie de fragments de pierre ponce d'une grosseur de 2-5 mm sur lesquels le cobalt avait été déposé à raison d'environ 8% en poids. Le débit dans cette chambre est de 0,5 kg d'oléfines par litre de catalyseur et par heure. La pression y est de 150 atmosphères. Le mélange sortant du récipient de réaction passe dans un séparateur à haute pression dans lequel le gaz se sépare du liquide. Puis on détend la pression à la pression atmosphérique. On traite ensuite le produit de réaction comme dans l'exemple 1. Le produit final, une fois hydrogéné et distillé, fournit 25% en poids de produits légers, 64% en poids d'alcools en C<sup>8</sup>—C<sup>9</sup> et 11% en poids d'huile visqueuse à point d'ébullition élevé.

#### RÉSUMÉ :

A. Procédé de préparation des composés organiques oxygénés, tels que les aldéhydes et les alcools par conversion de composés carbonés contenant au moins une liaison oléfinique double, en faisant agir un gaz

contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, caractérisé par les points suivants séparément ou en combinaisons :

1. On fait passer un gaz contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène à travers une zone contenant un métal ou un composé métallique susceptible de former des composés volatils contenant CO et H, dans des conditions favorisant la formation de ces composés volatils et on se sert de ces composés une fois formés pour effectuer la conversion.

2. Le composé métallique volatil est introduit dans le récipient de la réaction en phase gazeuse.

3. On fait passer un gaz contenant CO et H<sup>2</sup> à travers une zone contenant du cobalt métallique ou un composé de cobalt.

4. On ne fait passer à travers la zone contenant le métal qu'une portion du gaz contenant l'oxyde de carbone et l'hydrogène qui est nécessaire à la conversion des composés carbonés oléfiniques.

5. On fait passer le gaz contenant l'oxyde de carbone et l'hydrogène à travers la zone comprise le métal à une température

contenant entre 50° et 140° C et de préférence entre 80° et 120° C.

6. Les pressions partielles de CO et de H<sup>2</sup> dans le gaz sont au moins égales à 35 10 atmosphères et de préférence au moins à 30 atmosphères.

7. On fait passer le gaz contenant l'oxyde de carbone et l'hydrogène à travers la zone contenant le métal en même temps que les composés carbonés qui servent de matière première.

8. La chambre de réaction contient une charge de remplissage.

9. Elle contient un support sur lequel le cobalt ou un composé de cobalt est déposé.

B. A titre de produits industriels nouveaux les composés organiques oxygénés, tels que les aldéhydes et les alcools, en tant qu'ils sont préparés par le procédé précité.

Société dite :

N. V. DE BATAAFSCHE PETROLEUM  
MAATSCHAPPIJ.

Par représentation :

P. REGIMBEAU.