

Procédé d'obtention d'alcools aliphatiques synthétiques.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT et Société dite : LURGI GESELLSCHAFT FÜR WÄRMETECHNIK M. B. H. résidant en Allemagne.

Demandé le 29 janvier 1951, à 13^h 20^m, à Paris.

Délivré le 8 avril 1953. — Publié le 13 juillet 1953.

(2 demandes de brevet et de brevet additionnel déposées en Allemagne: brevet, le 3 janvier 1950; brevet additionnel, le 9 août 1950, au nom de Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT. — Déclaration des déposants.)

Les alcools aliphatiques, en particulier ceux de poids moléculaire élevé, sont des matières premières précieuses pour de nombreuses branches de l'industrie chimique organique, où elles sont utilisées, par exemple, pour la préparation de solvants, plastifiants, résines artificielles, agents de lavage et produits pharmaceutiques. Dans l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone prennent naissance dans des conditions déterminées, de tels alcools, suivant une série continue, des plus petites aux plus grosses molécules. Avec des catalyseurs au fer spéciaux, dans des conditions de synthèse appropriées, le rendement en produits oxygénés peut alors être élevé de telle sorte que, dans les produits primaires de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone, il y a environ 50 % d'alcool. À côté, il y a encore des aldéhydes, des cétones, des esters et d'autres composés oxygénés analogues. En même temps, se forment des quantités notables d'hydrocarbures, en particulier des oléfines. La séparation et la préparation, à l'état pur, des alcools aliphatiques obtenus de cette manière est rendue difficile par la présence de plusieurs composés organiques. En outre, les alcools isolés des produits de réaction présentent constamment une odeur désagréable plus ou moins forte, ce qui complique le traitement ultérieur pour obtenir différents produits finis, et le rend, en partie, sinon totalement, impossible.

On a trouvé que l'on peut diminuer ces difficultés et obtenir des alcools synthétiques avec un bon rendement lorsque la synthèse d'alcool est réalisée en 3 stades de telle sorte qu'on traite d'abord les mélanges gazeux contenant l'oxyde de carbone et l'hydrogène avec des catalyseurs au fer pour les transformer en produits contenant plus de 50 % de composés oxygénés, principalement des alcools, à côté d'hydrocarbures non saturés, puis on fixe, sur les hydrocarbures oléfiniques, en présence des produits de synthèse oxygénés, en employant des

composés du cobalt, de préférence des solutions aqueuses de sel de cobalt, sous pression élevée, à 120-220°, de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène et finalement on réduit, catalytiquement, avec de l'hydrogène, les produits de réaction formés.

Les trois stades, dont se compose le procédé de la présente invention, peuvent être réalisés eux-mêmes en plusieurs étapes. L'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, utilisée comme opération de départ, peut, par exemple, avoir lieu en deux ou trois étapes de synthèse avec recyclage. Des produits des différents stades de synthèse, on élimine alors autant que possible les composés gazeux dans les conditions normales et le gaz carbonique formés avant de faire passer les gaz restant à l'étape suivant. L'absorption des composés gazeux a lieu par exemple par un lavage à l'huile, tandis que le gaz carbonique peut être éliminé par un lavage à l'eau sous pression.

Il est maintenant tout à fait surprenant que la fixation catalytique d'oxyde de carbone et d'hydrogène sur les hydrocarbures oléfiniques, qui, jusqu'ici, n'avait été réalisée industriellement qu'avec des mélanges d'oléfines débarrassés autant que possible de composés oxygénés, puisse être réalisée surtout par l'emploi des solutions aqueuses de sels de cobalt comme catalyseurs, sans difficultés et sans ennui, aussi avec les mélanges d'oléfines qui contiennent des composés oxygénés. La solution de sel de cobalt servant de catalyseur est acidifiée à l'aide d'acides minéraux ou organiques jusqu'à un pH de 1-6. Dans ce cas, la présence des acides monocarboxyliques organiques dans les produits de réaction des premiers stades du procédé est désiré, tandis que, lors du traitement ultérieur des produits primaires de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone, dans presque tous les autres cas elle occasionne de grandes difficultés.

Il est avantageux de séparer, préalablement, des



produits, venant au traitement, de l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, les composants aqueux, étant donné qu'ils dilueraient fortement les catalyseurs au cobalt utilisés dans le deuxième stade du procédé, c'est-à-dire lors de la fixation d'oxyde de carbone et d'hydrogène, surtout les solutions de sels de cobalt. A partir de ces produits aqueux, on peut séparer, par distillation, les composés carbonés présents, qui se composent, principalement, d'alcools et autres composés oxygénés, pour les soumettre, réunis aux autres produits de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone non aqueux à la fixation catalytique, de gaz à l'eau, c'est-à-dire au deuxième stade du procédé. A ce même endroit du procédé total, on peut aussi mettre en œuvre les hydrocarbures qui sont éliminés, par lavage à l'huile, des produits de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone.

La réduction des produits de réaction, prenant naissance, dans le deuxième stade du procédé, par fixation catalytique d'oxyde de carbone et d'hydrogène, est avantageusement réalisée en deux phases. Dans la première phase de la réaction, les aldéhydes, cétones, oxyaldéhydes et composés oxygénés similaires, sont réduits en alcools. Dans ce cas, on travaille au mieux avec des catalyseurs au cobalt réduits fixés, sur lesquels précipitent, à l'état métallique, en même temps les petites quantités de cobalt dissous dans le second stade lors de la fixation catalytique du gaz à l'eau. La température de travail pour la première phase de la réduction s'élève à 180-200 °C.

La deuxième phase de réduction doit transformer en alcools les esters présents dans le mélange de réaction. Pour cela on utilise des catalyseurs oxydiques, par exemple des catalyseurs chrome-cuivre, à des températures de 200-250 °C, sous une pression d'hydrogène de 150-250 kg/cm². En maintenant ces conditions de réduction les alcools présents ne sont pas transformés, mais seuls les esters indésirables sont transformés en alcools.

Le mélange réactionnel obtenu après la fixation de CO et H₂ sur les oléfines formées dans le premier stade contient principalement des aldéhydes et des alcools. A côté, se trouvent aussi des quantités plus ou moins grandes de composés oxygénés du genre éther. Par la fixation catalytique d'hydrogène décrite, ces produits sont transformés en les produits finaux qui se composent principalement d'alcools, de molécules de grandeurs très différentes. Souvent les produits du type éther ne peuvent pas être utilisés sans reste, par ce genre de réduction avec de l'hydrogène, pour la formation d'alcools. Ils se composent en grande partie d'acétals qui se forment avec les aldéhydes à partir des alcools présents ou prennent naissance pendant la réaction. Leur formation conduit à une diminution non notable des rendements théoriquement possibles en alcools.

Si la réaction est conduite, à partir des produits de réaction obtenus eux-mêmes à partir des produits d'hydrogénation de l'oxyde de carbone, par fixation catalytique de CO et H₂, non avec l'hydrogène seul mais de façon hydratante, c'est-à-dire en présence de quantités suffisantes d'eau, le rendement en alcool peut être alors élevé. Dans ce cas, l'aldéhyde primaire prenant naissance par décomposition de l'acétal à côté d'alcool est réduit également en alcool par l'hydrogène, de telle sorte que l'on obtient l'alcool des composants aldéhydes ainsi que des composants alcooliques comme alcool supplémentaire.

L'hydrogénation hydratante, particulièrement avantageuse pour la réalisation du procédé est conduite au mieux avec des catalyseurs contenant du nickel. Des catalyseurs, qui contiennent du nickel et de l'oxyde de magnésium et comme support du kieselsol, travaillent de façon très favorable. Par traitement de courte durée avec de l'hydrogène en utilisant ces catalyseurs à environ 160-180 °C, les acétals présents dans les produits de réaction sont décomposés, auquel cas les aldéhydes mis en liberté sont hydrogénés en alcools.

Dans l'hydrogénation hydratante finale des produits de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone convertis à l'aide de CO + H₂, il faut qu'il y ait une quantité d'eau qui dépasse autant que possible la quantité d'eau qui s'élimine lors de la formation des composés du genre éther à décomposer. Cette quantité d'eau est ajoutée avant le traitement hydrogénant, mais elle peut être aussi fournie en partie par une solution aqueuse de catalyseur qui est utilisée lors de la fixation de gaz à l'eau sous haute pression et dont la teneur en eau se dissout, pour une faible partie, dans les produits de fixation de CO + H₂.

Après la réduction du mélange réactionnel obtenu dans la deuxième phase du procédé, c'est-à-dire une fois le troisième stade du procédé terminé, on a un mélange qui ne se compose pratiquement que d'alcools aliphatiques et d'hydrocarbures saturés. De celui-ci, on peut isoler, sans difficultés techniques, des alcools aliphatiques dans un grand état de pureté et totalement exempts d'odeurs étrangères. Pour cela on peut utiliser différents procédés bien connus, par exemple la distillation azéotropique, les procédés d'estérification, par exemple à l'aide d'acide borique, ou des méthodes d'absorption fractionnée par exemple à l'aide de silice activée ou d'oxyde d'aluminium. L'extraction sélective s'est révélée particulièrement avantageuse pour ce but.

Si l'on traite le mélange hydrocarbure-alcool par distillation, il est souvent avantageux de séparer les produits bouillant au-dessus de 340°, pour les transformer, par hydrogénation sans reste, totalement en hydrocarbure paraffinique. A partir de ces produits d'hydrogénation on peut obtenir par extraction, dis-

tillation, ressuage, des types de paraffines commerciales par exemple de la paraffine comestible ou des paraffines dures à point de fusion élevé. Mais au lieu de cela, on peut aussi transformer les composants bouillant au-dessus de 340 °C, sans hydrogénation préalable, par oxydation, par exemple avec des gaz nitreux ou par fusion alcaline en des cires spéciales précieuses.

Exemple 1. — Avec des catalyseurs au fer, qui forment principalement des produits de synthèse oxygénés, on traite un gaz à l'eau, contenant 40 volumes d'oxyde de carbone et 50 volumes d'hydrogène à côté de 10 volumes de gaz inertes, à 198 °C et sous 30 kg/cm². Le débit de gaz s'élève alors, par heure, à 100 volumes de gaz par volume de catalyseur, le rapport de recyclage étant d'environ 1 volume de gaz frais pour 2 volumes de gaz recyclé en utilisant un procédé de travail en deux étages. Dans chaque étage on atteint un taux de transformation d'environ 60 % de CO + H₂, ce qui correspond à un taux total de transformation de 84 % de CO + H₂. Après le premier stade de synthèse, les hydrocarbures gazeux sont recueillis dans un bain d'huile et en outre l'acide carbonique présent dans les gaz restants est éliminé par lavage jusqu'à environ 10 % en volume de la quantité de CO₂ présente à l'origine.

Des produits liquides formés dans les deux étages, on sépare la phase aqueuse par passage dans un décanteur. Le produit non aqueux contient environ 60 % de composés oxygénés. On le réunit aux produits distillés du bain d'huile qui contiennent principalement des hydrocarbures oléfiniques en C₃ et C₄ à côté des composés oxygénés. En outre, les composés hydrocarbonés, séparés par distillation des produits de la phase de synthèse aqueuse, sont ajoutés. Après cela, le mélange présente les indices suivants :

- Indice d'iode, 38;
- Indice de neutralisation, 20;
- Indice d'ester, 25;
- Indice d'hydroxyle, 153;
- Indice de carbonyle, 27.

Le début d'ébullition de ce produit est de 56 °C. Jusqu'à 320 °C, il passe, à la distillation, 90 % de celui-ci.

On agite 5 000 cm³ du mélange obtenu de cette manière, avec 500 cm³ d'une solution de sulfate de cobalt qui contient, par litre, 350 grammes de sulfate de cobalt heptahydraté. La masse est ensuite introduite dans un récipient de réaction en acier chrome-nickel de 10 000 cm³ de volume utile. En agitant constamment, la température est portée à 140 °C et la pression est amenée à 190 kg/cm² à l'aide d'un mélange gazeux se composant de 40 volumes de CO à côté de 50 volumes de H₂ et 10 % de gaz inertes. Après une durée de traitement de 50 minutes l'absorption de gaz est terminée. On

sépare la couche inférieure formée de la solution de catalyseur et on ajoute 100 grammes d'un catalyseur au cobalt réduit. On traite, ensuite, à 180-190 °C et sous 150 kg/cm², le mélange réactionnel avec de l'hydrogène jusqu'à ce qu'il n'y ait plus absorption de gaz. Après une durée de réaction d'environ 20 minutes le catalyseur est séparé. Le mélange réactionnel présente les indices suivants :

- Indice d'iode, 0;
- Indice d'hydroxyle, 235;
- Indice de carbonyle, 5;
- Indice d'ester, 31.

Dans une deuxième phase d'hydrogénation, ce produit est traité à 250 °C et sous une pression de 200-250 kg/cm² avec un catalyseur cuivre-chrome oxydique, encore avec de l'hydrogène. L'indice d'ester devient presque nul et l'indice d'acide tombe au-dessous de 1. L'indice d'hydroxyle augmente encore de 60 unités parce que, par ce deuxième traitement à l'hydrogène, les esters encore présents dans le mélange réactionnel sont transformés complètement en alcools.

Le mélange réactionnel restant après la deuxième phase d'hydrogénation est débarrassé, par distillation, des composants bouillant au-dessus de 330 °C. Les composants bouillant au-dessous de 330 °C contiennent approximativement 85 % d'alcools aliphatiques.

Après fractionnement correspondant du mélange réactionnel, on constate que la fraction bouillant entre 30 et 110 °C contient approximativement 90 % d'alcools, dans la fraction bouillant entre 110 et 220 °C, il y a 95 % d'alcools aliphatiques, le produit bouillant entre 220 et 320 °C contient 85-90 % d'alcools et le produit bouillant entre 320 et 380 °C contient 60-65 % d'alcools aliphatiques.

Exemple 2. — Par transformation catalytique du gaz sur des catalyseurs au fer, on obtient dans le procédé à 2 étages avec entre les étages, un lavage pour le gaz carbonique et un lavage à l'huile, intercalés de la manière habituelle, des produits d'hydrogénation de l'oxyde de carbone à partir desquels, en éliminant les hydrocarbures gazeux (gaz-oil), les produits aqueux et la fraction paraffinique, on sépare une fraction bouillant entre 50 et 360 °C. Cette fraction présente les indices suivants :

- Densité, 0,779;
- Indice de réfraction n_D/20, 1,4178;
- Indice d'hydroxyle, 212;
- Indice de neutralisation, 0,2;
- Indice d'ester, 12,3;
- Indice de carbonyle, 21;
- Indice d'iode, 50.

De cette fraction, on mélange 4 800 cm³ avec 1 500 cm³ d'une solution qui contient, à une concentration d'ions hydrogène de pH = 5,8, par litre, 13,6 grammes de CO sous forme de SO₄CO et 21 grammes de MgO sous forme de SO₄Mg. Le mé-

lange est traité pendant 90 minutes à 150-160° et sous 117-118 kg/cm² avec du gaz à l'eau qui contient 41 %, en volume, d'oxyde de carbone, 51 %, en volume, d'hydrogène à côté de 8 %, en volume, de gaz inertes. On obtient ainsi 4 750 cm³ d'un produit de formylation qui présente les indices suivants :

Densité, 0,812;
 Indice de réfraction $n_D/20$, 1,4299;
 Indice d'hydroxyle, 101;
 Indice de carbonyle, 51;
 Indice de neutralisation, 0,8;
 Indice d'ester, 14,8;
 Indice d'iode, 2.

Les valeurs ci-dessus des indices montrent que, de l'indice de carbonyle, visiblement environ 50 %, ne sont pas décelables à l'analyse, car, par suite de l'abaissement de l'indice d'iode de 50, avant le traitement avec le mélange CO + H₂, à 2 après ce traitement, appelé aussi « oxolation », c'est-à-dire d'environ 48 unités, l'indice de carbonyle aurait dû avoir une valeur double, c'est-à-dire être voisin de 102. De ceci, on peut déduire que, entre les aldéhydes et les alcools présents, il s'est formé, en partie, des composés du type éther.

Pour libérer ces quantités d'alcool, les produits obtenus par fixation catalytique de gaz à l'eau (oxolation) sont mélangés avec 400 m³ et 150 g d'un catalyseur qui contient, pour 100 parties de nickel métallique, 12 parties d'oxyde de magnésium et 60 parties de kieselguhr. Le mélange réactionnel est alors traité pendant soixante minutes à 150 kg/cm² et à 160°, avec de l'hydrogène. Le produit final présente alors les indices suivants :

Densité, 0,808;
 Indice de réfraction $n_D/20$, 1,4229;
 Indice d'hydroxyle, 317;
 Indice de carbonyle, 2;
 Indice de neutralisation, 1;
 Indice d'ester, 15;
 Indice d'iode, 0.

Si l'on réalise l'hydrogénation sans addition d'une quantité suffisante d'eau, on ne peut atteindre qu'un indice d'hydroxyle de 296. De la différence entre les indices d'hydroxyle de 317 et 296, on se rend compte que, dans l'hydrogénation hydratante, on obtient un rendement supérieur d'au moins 6 % en alcools.

RÉSUMÉ

La présente invention a pour objet un procédé pour la préparation synthétique d'alcools aliphatiques, caractérisé par les points suivants pris isolément ou en combinaison :

1° Les mélanges gazeux contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène sont d'abord transformés à l'aide de catalyseurs au fer en produits qui contiennent plus de 50 % de composés oxygénés, principalement des alcools, à côté d'hydrocarbures non saturés; on fixe, ensuite, sur les hydrocarbures oléfiniques, en présence des produits de synthèse oxygénés, en utilisant des catalyseurs au cobalt et, de préférence, des solutions aqueuses de sel de cobalt, sous pression élevée à 120-220 °C, de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène et finalement réduit catalytiquement avec de l'hydrogène les produits de réaction formés;

2° La transformation de l'oxyde de carbone et d'hydrogène sur des catalyseurs au fer pour obtenir un rendement primaire maximum en produits oxygénés, formant le premier stade du procédé, a lieu en deux ou plusieurs étapes avec recyclage, les hydrocarbures gazeux dans les conditions normales correspondantes et le gaz carbonique formés pouvant être séparés, après chacun des différents étages, du restant du gaz;

3° Des produits de réaction prenant naissance dans le premier stade du procédé, on sépare, par décantation, la couche aqueuse, on isole, de la manière appropriée, par exemple par distillation, les composés carbonés contenus, et on les réunit avec les produits du premier stade, auxquels on ajoute aussi les composés carbonés provenant d'un lavage à l'eau des produits de synthèse gazeux, tous les composés allant ensuite au deuxième stade du procédé;

4° Les produits de réaction obtenus par fixation catalytique de CO et H₂ sur les oléfines sont hydrogénés en présence d'eau;

5° Cette hydrogénation hydratante est réalisée en utilisant des catalyseurs contenant du nickel, de préférence des catalyseurs contenant du nickel à côté d'oxyde de magnésium et kieselguhr;

6° Des produits de réaction obtenus après la réduction avec de l'hydrogène, on isole par extraction les alcools formés et les sépare par fractionnement;

7° Les produits bouillant au-dessus de 340-380 °C du procédé sont fractionnés avant la séparation d'alcool et transformés, par hydrogénation, en hydrocarbure paraffinique à haut poids moléculaire.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT
 et Société dite : LURGI GESELLSCHAFT
 FÜR WÄRMETECHNIK M. B. H.

Par procuration :

G. BEAU DE LOMÈNE, André ARMENGAUD et G. HOENARD.