

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.



BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 954.563

Procédé de synthèse de composés oxygénés.

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

Demandé le 22 octobre 1947, à 13^h 40^m, à Paris.

Délivré le 13 juin 1949. — Publié le 28 décembre 1949.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 25 octobre 1946, aux noms de MM. Paul T. PARKER et George O. HILLARD, jr. — Déclaration du déposant.)

La présente invention se rapporte à un procédé de production de composés oxygénés au cours d'une réaction de synthèse d'hydrocarbures. Elle se rapporte plus particulièrement à un procédé perfectionné de production de composés oxygénés comprenant des alcools avec utilisation d'un catalyseur au cobalt ou équivalent. Conformément à la présente invention, la production par synthèse des composés oxygénés se fait au moyen d'un procédé continu qui comporte de préférence l'emploi de deux zones de réaction. Conformément à l'invention, on introduit le gaz de synthèse avec des oléfines dans une première zone de réaction contenant le catalyseur au cobalt. Le produit de réaction liquide obtenu venant de la première zone de réaction est alors introduit dans une zone de réaction secondaire contenant un catalyseur au cobalt, avec de l'hydrogène. Le cobalt-carbonyle formé dans la première zone de réaction est ainsi décomposé et le cobalt se rassemble dans le lit de cobalt de la zone secondaire de réaction. Quand la quantité de cobalt contenue dans la première zone de réaction a atteint une valeur minimum critique déterminée à l'avance, on inverse les courants, la première zone devenant la seconde, et réciproquement.

On connaît dans le métier l'emploi de divers catalyseurs sous forme de lits fixes ou de lits

fluidifiés pour de nombreuses opérations de traitement. Dans les opérations fluidifiées, des solides finement divisés ou des catalyseurs de dimensions particulières comprises entre 20 et 200 microns et plus sont mis en suspension dans un état de fluide bouillonnant au moyen de gaz de suspension ascendant. La vitesse des gaz ascendants varie en général entre 0,15 et 1,5 mètres par seconde, et plus. On sait également opérer des réactions de synthèse d'hydrocarbures par mise en contact des gaz d'alimentation formés d'oxyde de carbone et d'hydrogène avec un catalyseur approprié qui est habituellement du fer, du cobalt ou du nickel. Les réactions sont conduites généralement entre 150 et 400° C. et sous des pressions variant entre 3,5 et 52,5 kg/cm² et plus. Ici encore le catalyseur peut être sous forme de lit fixe ou à l'état fluidifié.

Dans ces réactions, on sait également employer des oléfines pour produire des alcools au moyen de la synthèse de composés oxygénés. Cette réaction comporte la mise en réaction d'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 qui est hydrogénée en alcool correspondant. Le rapport de l'hydrogène à l'oxyde de carbone peut varier de manière appréciable. On emploie des rapports compris entre 0,5 et 4 vo-

lumes d'hydrogène par volume d'oxyde de carbone. Le rapport préféré est d'environ 1 volume d'hydrogène par volume d'oxyde de carbone. La quantité d'oléfines employée par volume de gaz de synthèse peut de même varier considérablement aussi bien que la composition de l'oléfine. La réaction de synthèse des composés oxygénés est généralement conduite sous une pression allant de 100 à 300 atmosphères environ et à une température allant de 93 à 204° C.

Dans les procédés de synthèse des composés oxygénés comportant l'emploi d'un catalyseur au cobalt, un des problèmes rencontrés consiste dans le fait que le cobalt réagit dans les conditions de la synthèse en formant du cobalt-carbonyle. Le cobalt-carbonyle reste dissous dans les produits de la réaction et s'élimine ainsi de la zone de réaction, ce qui entraîne un épuisement du catalyseur essentiel. L'hydrogénation de l'aldéhyde provoque en même temps la réduction du cobalt-carbonyle, ce qui entraîne un dépôt de cobalt dans la zone d'hydrogénation.

On a proposé divers moyens de remédier à cette situation. C'est ainsi qu'on a suggéré d'employer dans le premier stade une bouillie de catalyseur au cobalt finement divisé et de l'enlever et de la filtrer après la réaction de formation des composés oxygénés. Ce produit est soumis à un traitement hydrogénant préliminaire de manière à réduire le cobalt-carbonyle dissous en métal avant l'hydrogénation finale de l'aldéhyde en alcool au moyen d'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 les solides et aussi de filtrer le produit et récupérer le catalyseur. On a suggéré un autre procédé, à savoir l'utilisation d'un sel de cobalt d'un acide organique dissous dans la charge, dans la zone de synthèse des composés oxygénés. Ces sels organiques sont par exemple les naphénates, les stéarates et les sels d'acides gras équivalents. Ce dernier procédé n'est pas non plus entièrement satisfaisant pour les raisons ci-dessus énumérées.

La demanderesse a découvert un procédé qui remédie d'une manière sensiblement complète aux inconvénients résultant de la formation de cobalt-carbonyle. Le procédé utilise de préférence deux zones de réaction, bien qu'il soit

possible d'employer une seule zone de réaction. Comme on vient de le dire, le procédé utilise de préférence deux zones de réaction à lit fixe en série. Chacune des chambres de réaction est garnie d'un catalyseur au cobalt fixé sur un support. En marche, l'oléfine est chargée dans la première chambre de réaction qui est alimentée de préférence en gaz de synthèse remis en circuit. Le liquide oxygéné produit provenant de la première chambre de réaction est chargé dans une chambre de réaction secondaire dans laquelle de l'hydrogène est remis en circuit. Le cobalt transporté de la première chambre de réaction à l'état de cobalt-carbonyle dissous dans le produit se dépose sur le support de catalyseur contenu dans la deuxième chambre de réaction. Quand la quantité de cobalt contenue dans la première chambre est réduite à un minimum déterminé à l'avance, on inverse le sens des courants, la deuxième zone devenant la première, et réciproquement. Ce renversement périodique de fonctionnement des deux chambres de réaction permet d'opérer d'une manière continue avec un catalyseur à lit fixe et avec très peu de pertes de cobalt. Il n'y a pas besoin de récupérer périodiquement le cobalt. Les petites pertes en cobalt peuvent être compensées par introduction de cobalt-carbonyle ou d'un sel de cobalt et d'acide gras dans la charge d'oléfine.

Dans le deuxième procédé, on n'emploie qu'une seule chambre de réaction. L'opération est conduite de la manière normale. Les oléfines sont introduites dans la chambre de réaction qui est garnie d'un catalyseur du type cobalt sur support. Le gaz de synthèse est de préférence remis en circuit dans la chambre de réaction. L'aldéhyde produite sortant est recueillie dans un réservoir séparé. Après une certaine période de fonctionnement, on interrompt la charge d'oléfine et la remise en circuit du gaz de synthèse. L'aldéhyde est alors pompée dans la chambre de réaction et on y remet en circulation de l'hydrogène pour hydrogéner l'aldéhyde et réduire le cobalt-carbonyle, avec dépôt consécutif de cobalt sur le catalyseur. Après réduction de l'aldéhyde, on reprend comme précédemment l'opération d'oxygénation. Il suffit donc d'une seule chambre de réaction pour les deux stades d'oxygénation et d'hydrogénation, le catalyseur étant complètement retenu dans le système.

On se rendra mieux compte du procédé de la présente invention en se reportant aux dessins ci-joints qui représentent des formes de réalisation de ladite invention. La fig. 1 est le mode de réalisation préféré de l'invention qui utilise deux zones de réaction en série. La fig. 2 représente un mode de réalisation de l'invention qui n'emploie qu'une seule zone de réaction. La fig. 3 représente un mode de réalisation de l'invention dans lequel les deux zones de réactions sont utilisées de manière à assurer une hydrogénation en deux stades, et la fig. 4 représente une opération en contre-courant.

Considérant la fig. 1, le liquide comprenant des oléfines est introduit dans la zone de réaction 10 au moyen du tuyau de charge 1. Les gaz de synthèse sont de même introduits dans la zone de réaction 10 au moyen de la conduite 2. On suppose que la charge d'oléfines est formée d'oléfines possédant de 2 à 18 atomes de carbone dans la molécule. La composition du gaz de synthèse est de 44 % environ d'oxyde de carbone et de 55 % environ d'hydrogène. Ces gaz passent en direction ascendante à travers un lit de cobalt 3 disposé dans la zone de réaction 10. On utilise des moyens de distribution et de mise en contact appropriés. La zone de réaction 10 est maintenue à une température de l'ordre de 121 à 204° C environ 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 la 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 de préférence remis en circuit dans la zone 10 au moyen du tuyau 7. Ces gaz peuvent toutefois être évacués du système au moyen du tuyau 8. Les gaz de synthèse frais 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 secondaire de réaction 20. Les gaz contenant de l'hydrogène sont également 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 le lit de catalyseur au cobalt 13, disposé dans la zone de réaction 20. La température dans la zone 20 est maintenue entre 121 et 204° C environ, la pression étant

de l'ordre de 100 à 200 atmosphères. En général, 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 haut de la zone 16 au moyen du tuyau 17. Ces vapeurs peuvent être rejetées du système mais il est préférable de les remettre en circuit à la base de la zone 20 au moyen du tuyau 17 A. Le produit hydrogéné est évacué de la base de la zone 16 au moyen du tuyau 18 et traité de toute manière désirable.

Quand la concentration du cobalt dans la première chambre de réaction 10 est réduite à une limite minimum efficace déterminée à l'avance, le sens des courants d'entrée et de sortie des zones 10 et 20 est inversé. Dans ces conditions, les oléfines sont introduites dans la zone 20 au moyen du tuyau 1 A, tandis que le gaz de synthèse est introduit dans ladite zone 20 au moyen du tuyau 9 A. Les produits de la réaction sont évacués en haut de la zone 20 au moyen du tuyau 4 A, passent dans la zone de refroidissement 5 et sont introduits dans la zone de séparation 6. Les vapeurs non condensées sont enlevées du système au moyen du tuyau 8, mais elles sont, de préférence, remises en circuit à la zone 20 au moyen des tuyaux 7 et 7 A. Le produit liquide condensé est évacué de la zone 6 et introduit à la base de la zone 10 au moyen des tuyaux 11 et 11 A. Les gaz contenant de l'hydrogène sont introduits à la base de la zone 10 au moyen du tuyau 12 A. Les produits de la réaction sont évacués en haut de la zone 10 au moyen des tuyaux 14 A et 14 et traités comme ci-dessus décrit.

Considérant la fig. 2, les oléfines sont introduites dans la zone 40 au moyen du tuyau 41. Les gaz de synthèse de charge formés d'oxyde de carbone et d'hydrogène sont introduits dans la zone 40 au moyen du tuyau 42. Ces gaz montent dans la zone 40 à travers un lit de catalyseur au cobalt disposé dans la zone 40. Les conditions de température et de pression existant dans la zone 40 sont établies de manière à assurer la réaction de formation des composés oxygénés désirée. Les produits de la réaction sont évacués de la zone 40 au moyen du tuyau 44 et introduits dans la zone de séparation 45. Les gaz non condensés sont évacués

en haut de la zone de séparation 45 et peuvent être rejetées du système au moyen du tuyau 46 ou de préférence remis en circuit dans la zone de réaction 40 au moyen du tuyau 47. Le produit liquide formé d'aldéhydes et de cobalt-carbonyle est envoyé dans la zone de stockage 47 au moyen du tuyau 48.

Quand le cobalt contenu dans la zone 40 est réduit à une quantité critique minimum déterminée à l'avance, on interrompt le courant d'oléfines et de gaz de synthèse dans la zone de réaction 40. A ce moment, le produit emmagasiné dans la zone 47 est évacué au moyen du tuyau 49 et réintroduit dans la zone 40 avec l'hydrogène qui est introduit dans ladite zone 40 au moyen du tuyau 50. Les conditions de température et de pression et la durée de contact dans la zone 40 sont réglées de manière à hydrogéner les aldéhydes et à décomposer le cobalt-carbonyle en cobalt, qui se dépose dans le lit 43. Le produit hydrogéné formé d'alcools exempts de cobalt-carbonyle est évacué de la zone 40 au moyen du tuyau 51 et traité de toute manière désirée.

Considérant la fig. 3 représentant un mode de réalisation détaillé du procédé représenté par la fig. 1, le produit provenant de la zone 10 de synthèse des produits oxygénés et formé d'aldéhydes et de cobalt-carbonyle est introduit dans la zone 20 au moyen du tuyau 11. Dans un but de simplicité, les éléments semblables des fig. 1 et 3 sont affectés des mêmes numéros. La zone de refroidissement 5, la zone de séparation 6 et la conduite de vapeur 8 fonctionnent de la manière décrite relativement à la fig. 1. Le produit venant de la zone de synthèse des composés oxygénés est introduit à la base de la zone 20 au moyen du tuyau 11 et passé en direction ascendante à travers le lit 13 de cobalt. On introduit de l'hydrogène dans la zone 20 au moyen du tuyau 12. Les conditions de température et de pression existant dans la zone 20 sont réglées de manière à assurer la décomposition du cobalt-carbonyle en cobalt, qui se dépose dans le lit 13. Toutefois les conditions d'hydrogénation ne sont pas suffisamment énergiques pour hydrogéner les aldéhydes en alcools. Le courant de produit débarrassé de cobalt-carbonyle est évacué de la zone 20 au moyen du tuyau 61 et envoyé dans la zone secondaire d'hydrogénation 30. On introduit un supplément d'hydrogène dans la zone secon-

daire d'hydrogénation au moyen du tuyau 63 de manière à hydrogéner les aldéhydes en alcools correspondants, lesquels alcools sont évacués au moyen du tuyau 62 et traités de toute manière désirable. Il est bien entendu que lorsque la zone 20 fonctionne comme zone de formation des composés oxygénés et que la zone 10 fonctionne comme zone d'hydrogénation, on emploie un procédé similaire en ce qui concerne la zone d'hydrogénation 10.

Considérant la fig. 4, les gaz de synthèse formés d'oxyde de carbone et d'hydrogène sont introduits dans la zone de réaction 60 au moyen du tuyau 61. La zone de réaction 60 contient un catalyseur au cobalt 62. Les oléfines sont introduites au sommet de la zone de réaction 60 au moyen du tuyau 63. Les conditions de fonctionnement de la zone 60 sont établies de manière à assurer la réaction de formation de composés oxygénés désirée. Les gaz sont évacués en haut de la zone 60 au moyen du tuyau 64 et sont de préférence remis en circuit dans la zone 60 au moyen du tuyau 65. Le produit liquide de la réaction contenant les composés oxygénés et le cobalt-carbonyle est évacué de la zone 60 au moyen du tuyau 66 et introduit dans la zone de réaction secondaire 70. La zone de réaction 70 fonctionne d'une manière semblable à celle décrite en relation avec la zone de réaction 20. L'hydrogène est introduit dans la zone 70 au moyen du tuyau 71 et le cobalt-carbonyle se décompose pour former du cobalt qui se rassemble dans le lit 72 disposé dans la zone 70. Les produits de la réaction d'hydrogénation sont évacués de la zone 70 au moyen du tuyau 73 et peuvent être traités de toute manière désirable. Quand la quantité de cobalt contenu dans la zone 60 a atteint la valeur critique minimum prédéterminée, on inverse le sens des courants des zones 60 et 70 de la même manière que celle décrite pour la fig. 1. Les gaz contenant de l'hydrogène peuvent être évacués de la zone 70 par le tuyau 81 et remis en circuit avec de l'hydrogène frais au moyen du tuyau 82.

Bien que la présente invention soit particulièrement propre aux procédés utilisant le cobalt comme catalyseur, elle peut être également employée avec des catalyseurs équivalents, tels que le nickel par exemple. Il est aussi bien entendu que le catalyseur peut comprendre toute matière appropriée telle que la thorine, la

magnésie, le cuivre, etc. Le mélange d'oléfines peut être formé d'oléfines pures ou d'hydrocarbures contenant des oléfines, etc. D'une manière générale, on préfère que les oléfines aient de 2 à 13 atomes de carbone dans la molécule. Des oléfines particulièrement intéressantes comportent de 8 à 13 atomes de carbone dans la molécule. Dans la phase d'hydrogénation, on peut employer tout catalyseur approprié tel que le nickel, le tungstène ou des sulfures des métaux des groupes VI et VIII. Les températures d'hydrogénation sont généralement de l'ordre de 65°5 à 232° C et les pressions généralement comprises entre 100 et 300 atmosphères. La proportion de gaz de synthèse par rapport aux oléfines utilisées peut varier considérablement, par exemple de 17 m³ à 800 m³ d'oxyde de carbone et d'hydrogène pour 100 litres d'oléfines. On emploie en général de 44,5 à 267 m³ de gaz de synthèse pour 100 litres d'oléfines.

Le procédé de la présente invention n'est limité par aucune théorie relativement au mode opératoire.

RÉSUMÉ.

Procédé de production de composés oxygénés par synthèse à partir d'oléfines, d'oxyde de carbone et d'hydrogène, qui sont mis en contact avec un catalyseur à base de fer, de cobalt ou de nickel dans des conditions telles qu'il se produise des composés oxygénés en même temps que le composé carbonyle du catalyseur, procédé caractérisé par les points suivants séparément ou en combinaisons :

a. Il consiste à prévoir deux zones de réactions contenant le catalyseur, disposées en série, le contact entre les oléfines, l'oxyde de carbone et l'hydrogène se faisant dans une première zone dans des conditions propres à la synthèse des composés oxygénés, les produits de la réaction contenant le composé carbonyle du catalyseur étant évacués de ladite première zone et mis en contact dans une zone secondaire avec de l'hydrogène dans des conditions telles que le composé carbonyle du catalyseur se décompose en redonnant du catalyseur qui se dépose sur le catalyseur contenu dans la zone secondaire. Le sens des courants étant ensuite

inversé par rapport aux zones primaire et secondaire quand la quantité de catalyseur contenu dans ladite première zone a atteint une valeur critique minimum;

b. Ledit catalyseur à base de cobalt;

c. Les oléfines contiennent de 2 à 13 atomes de carbone par molécule;

d. Les produits de la réaction sont mis en contact avec l'hydrogène dans la zone secondaire dans des conditions telles qu'il se produit simultanément la décomposition du composé carbonyle et l'hydrogénation des produits de la réaction;

e. Les conditions existant dans la zone secondaire sont telles qu'il ne se produit essentiellement que la décomposition du composé carbonyle, les produits de la réaction étant alors extraits de ladite zone secondaire et mis en contact dans de nouvelles conditions d'hydrogénation avec de l'hydrogène de manière à hydrogéner lesdits produits;

f. Lesdits produits oxygénés formés dans la première zone sont envoyés dans une zone de séparation où ils sont séparés des gaz non condensés, lesdits produits liquides contenant le composé carbonyle sont décantés dans une zone de stockage, le courant d'oléfines et le courant de gaz de synthèse comprenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène est interrompu vers la zone de réaction au moment où la quantité de catalyseur a été réduite à une valeur critique minimum, ledit produit liquide provenant de ladite zone de stockage est introduit dans ladite zone de réaction et mis en contact avec de l'hydrogène dans ladite zone de réaction dans des conditions telles que le composé carbonyle du catalyseur se décompose, ce qui entraîne le dépôt du catalyseur dans ledit lit se trouvant dans ladite zone de réaction;

g. Ledit catalyseur est du nickel;

h. Les oléfines d'une part, et l'oxyde de carbone et l'hydrogène, d'autre part, sont mis en contact dans la zone de réaction initiale en contre-courant.

Société dite :

STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY,

Par procuration :

SIMONNOT, BONDY, BLUNDELL et FINEY.

Société dite :
Standard Oil Development Company

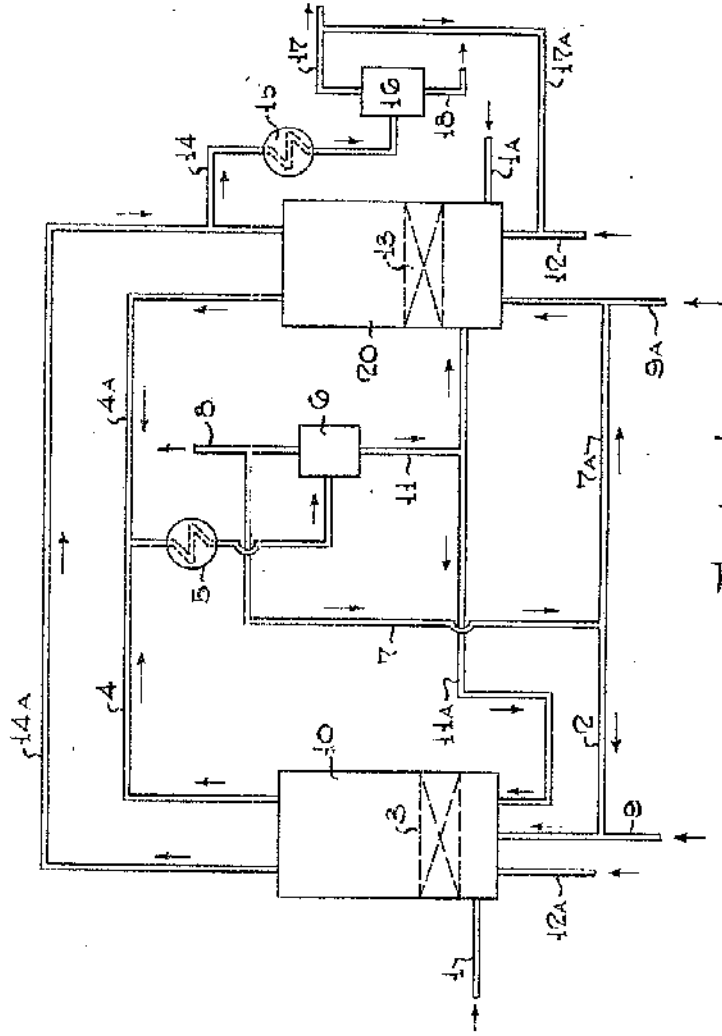


FIG. — 1

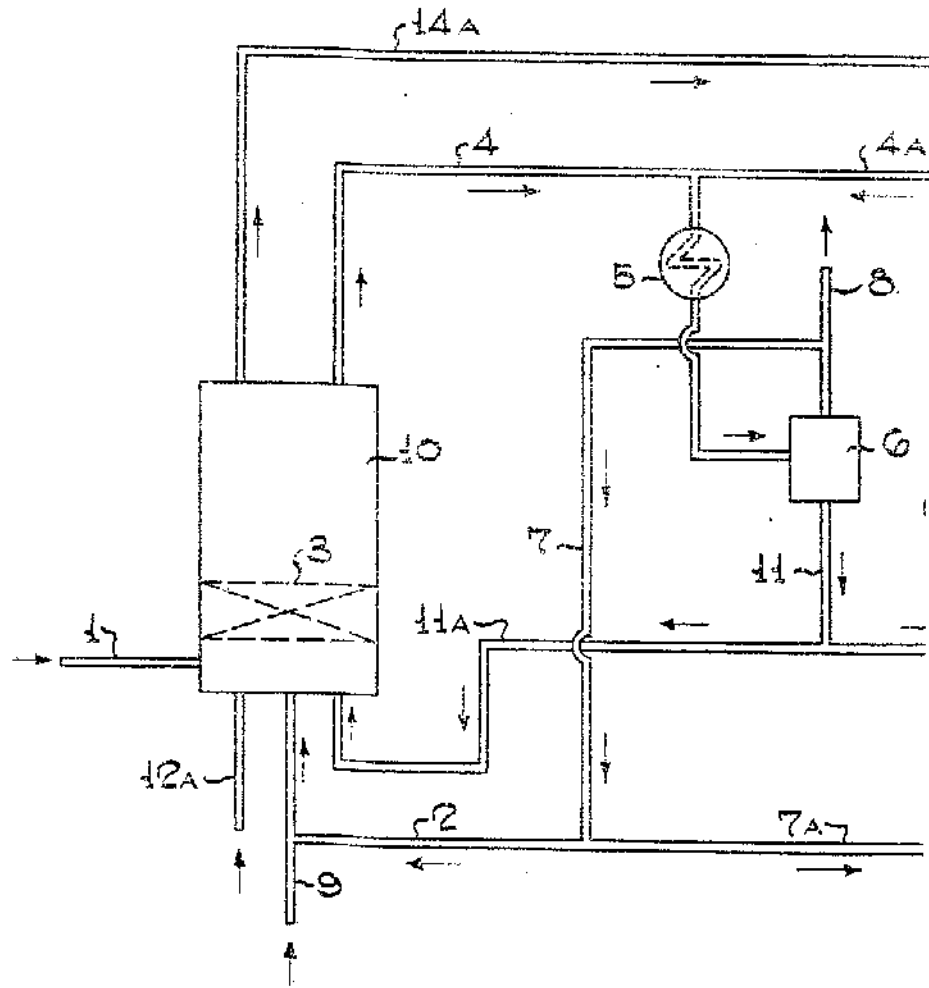
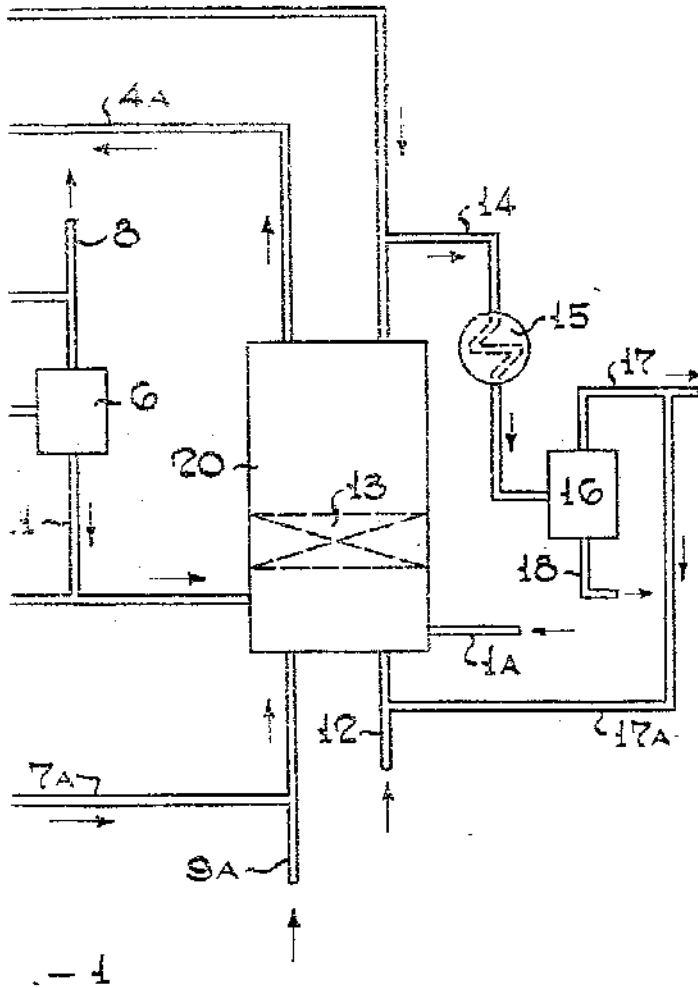


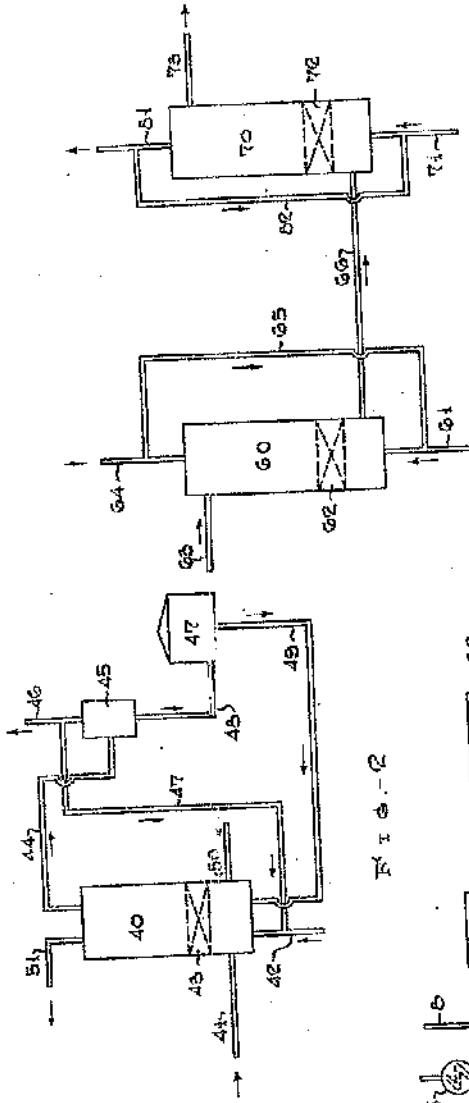
FIG. - 1

ditte :

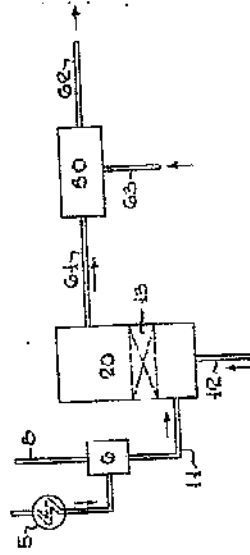
2 planches. — Pl. I

ement Company





F i g . - 2



F i g . - 3

F i g . - 4

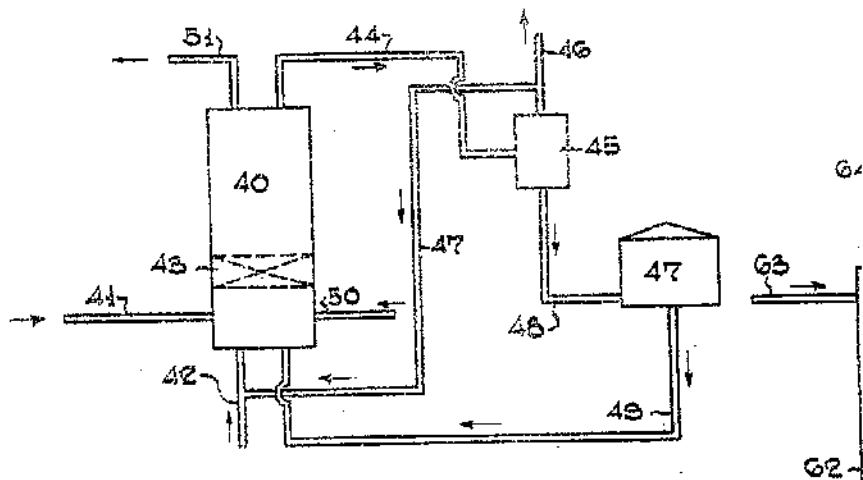


Fig. - 2

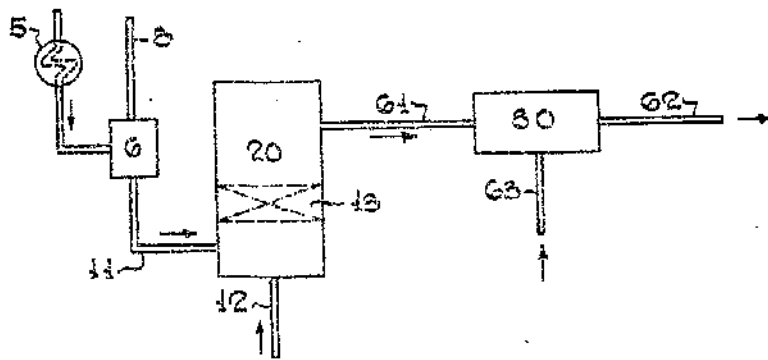


Fig. - 3

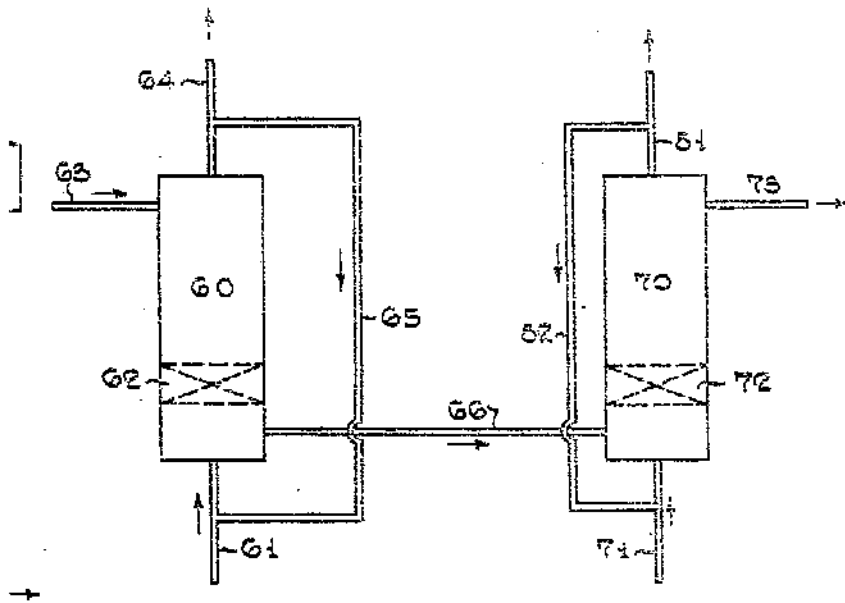


Fig. - 4