

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 956.067



Procédé et appareil pour la préparation des dérivés oxygénés des hydrocarbures.

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

Demandé le 28 novembre 1947, à 14^h 37^m, à Paris.

Délivré le 11 juillet 1949. — Publié le 24 janvier 1950.

(Demande de brevet déposée aux Pays-Bas le 15 janvier 1947. — Déclaration du déposant.)

L'invention concerne un procédé et un appareil pour la préparation des dérivés oxygénés des hydrocarbures et plus particulièrement des aldéhydes et des alcools.

5 On sait qu'on peut préparer ces dérivés en traitant des alkènes par l'oxyde de carbone et l'hydrogène sous pression et qu'on obtient ainsi des composés dits composés oxo, qui consistent principalement en aldéhydes. Ces aldéhydes
10 peuvent être transformés en alcools par hydrogénéation au cours d'une seconde opération.

Jusqu'à présent ces opérations différentes ont été effectuées séparément dans des fours de réaction différents, et de ce fait le procédé
15 était plutôt un procédé de détail et une installation complète de préparation des alcools, comportant les divers fours à haute pression, des séparateurs à haute pression, des pompes d'alimentation à haute pression et des pompes
20 de circulation des gaz auraient été assez coûteuses.

De plus le gaz d'hydrogénéation qui sert à réduire les aldéhydes à l'état d'alcools doit être sensiblement exempt d'oxyde de carbone, qui
25 exerce une influence nuisible sur la réaction d'hydrogénéation, en particulier si on emploie un catalyseur de cobalt. L'oxyde de carbone peut être éliminé en le transformant en méthane.

30 On a découvert au cours de nouvelles re-

cherches au sujet de la nature des réactions qui s'accomplissent et des conditions de la réaction qui doivent être maintenues, que, dans certains cas, il est possible de réaliser des simplifications dans le procédé connu, d'où résultent une diminution de l'importance de l'installation nécessaire et par suite une réduction des dépenses de fabrication ainsi que de premier établissement.

Des simplifications peuvent être réalisées en particulier, si on peut disposer séparément de gaz riches en oxyde de carbone ou consistant complètement ou à peu près complètement en oxyde de carbone, et d'hydrogène ou de gaz riches en hydrogène qui peuvent servir dans l'opération d'hydrogénéation.

On a découvert que la préparation des dérivés oxygénés des hydrocarbures par la transformation des alkènes par l'oxyde de carbone et l'hydrogène sous pression, en formant par une première opération des oxo-composés qui sont principalement des aldéhydes et qui sont transformés en alcools par hydrogénéation au cours d'une seconde opération, peut s'effectuer d'une manière avantageuse en faisant passer dans un stade antérieur le gaz qui subsiste après l'opération d'hydrogénéation.

Le procédé peut être mis en œuvre en mélangeant l'hydrogène ou le gaz contenant de l'hydrogène en subsistant après l'hydrogénéa-

tion, avec l'excès du gaz contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène provenant du premier stade, et en se servant de nouveau du mélange, s'il y a lieu, pour effectuer l'oxo-réaction après lui avoir fait prendre la composition qui convient par l'addition d'un gaz riche en oxyde de carbone.

Un avantage important de l'invention consiste dans la possibilité de supprimer le cycle séparé avec pompe de circulation pour l'hydrogène, puisque ce gaz sert à effectuer l'oxo-réaction après addition, s'il y a lieu, d'un gaz riche en oxyde de carbone.

Un autre avantage du procédé suivant l'invention consiste en la possibilité d'effectuer les deux réactions dans un seul récipient à haute pression, en diminuant ainsi notablement les dépenses de premier établissement de l'installation.

Un troisième avantage consiste en la possibilité de ne pas éliminer d'oxyde de carbone du gaz du cycle, si on s'en sert dans l'opération d'hydrogénation. Ces avantages peuvent être obtenus séparément ou en combinaison suivant la variante spéciale du procédé adopté.

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 qui comporte trois figures représentant des schémas des installations convenant à l'application du procédé suivant l'invention.

La fig. 1 représente schématiquement une de ces installations.

Un récipient à haute pression 1 contient un récipient intérieur cylindrique 2 dans lequel se trouve un dispositif de refroidissement ou de chauffage 3, tandis que l'espace annulaire autour du récipient 2 contient un dispositif de refroidissement ou de chauffage 4. Les gaz sortant du récipient à haute pression par un tuyau 3 passent dans un échangeur de chaleur 5 dans lequel les produits à transformer, qui y sont introduits avec le catalyseur en suspension par un tuyau 9 subissent un chauffage préliminaire, et reviennent dans la chambre de réaction du récipient intérieur 2 au moyen d'une pompe de circulation 6, après que l'on a fait arriver d'abord dans le gaz du cycle un gaz riche en CO par un tuyau 10, de façon à obtenir un gaz dont la composition convient à l'oxo-réaction. Les produits initiaux qui consistent en alkènes ou en une

fraction d'hydrocarbure riche en alkènes, viennent en contact dans le récipient intérieur 2 avec un gaz contenant CO et H₂ en présence d'un catalyseur contenant du cobalt, de façon à former principalement des aldéhydes dans des conditions de température et de pression appropriées. Ces aldéhydes sortent avec le catalyseur à la partie supérieure du récipient 2 dans l'espace circulaire environnant dans lequel ces aldéhydes subissent une hydrogénation à l'état d'alcools au moyen d'un gaz riche en hydrogène qui arrive par un tuyau 11. L'oxyde de carbone dissous ou en combinaison dans le mélange de réaction s'élimine dans la partie supérieure de cette chambre de réaction sous l'influence de ce gaz riche en hydrogène, tandis que la réaction à l'état d'alcools s'effectue principalement dans la partie inférieure de cette chambre. Le niveau du liquide dans cette chambre de réaction est vérifié au moyen du dispositif 7, qui communique avec la soupape du tuyau de sortie 13 des produits formés.

L'excès de gaz provenant de l'opération d'hydrogénation sort à la partie supérieure du récipient à haute pression 1 avec l'excès de gaz de l'oxo-opération par le tuyau 8.

Les dispositifs 3 et 4 qui servent à refroidir ou à chauffer font partie chacun d'un circuit comportant des séparateurs 14 et 15 dans lesquels se sépare la vapeur formée, par exemple de la vapeur d'eau.

La fig. 2 représente une installation légèrement différente sous forme schématique. Le récipient à haute pression 1 et le récipient intérieur 2 correspondant aux récipients portant les mêmes numéros de la fig. 1. Mais un second récipient intérieur 16 est fixé sur la partie supérieure du récipient à haute pression 1 de façon à permettre aux gaz de passer à travers cette paroi, par exemple par des ouvertures 17. Le tuyau 9 d'arrivée des produits à transformer se prolonge dans le récipient 1 à peu près jusqu'au niveau du récipient intérieur 2. Les produits peuvent être ainsi introduits dans le récipient intérieur 16 de haut en bas et remonter ensuite dans l'espace annulaire entre les récipients intérieurs 2 et 16, après quoi les produits à hydrogéner circulent de haut en bas par-dessus la partie supérieure du récipient intérieur 2.

Dans les deux schémas le récipient intérieur

est destiné à l'oxo-réaction et le récipient extérieur à l'hydrogénation des aldéhydes. Les chambres peuvent aussi être utilisées en sens inverse, de sorte que l'oxo-réaction s'effectue dans la chambre extérieure et l'hydrogénation dans la chambre intérieure.

Le récipient à haute pression 1 peut aussi être divisé en deux chambres de réaction séparées d'une manière tout à fait différente. Elles peuvent être montées par exemple l'une au-dessus de l'autre, en sorte que, par exemple, les alkènes se transforment dans la chambre de réaction supérieure en aldéhydes qui s'écoulent dans la chambre inférieure, dans laquelle s'effectuent leur réduction à l'état d'alcools. Puis le gaz en excès de l'opération d'hydrogénation passe dans un tuyau qui le fait arriver dans les gaz provenant de l'oxo-réaction et accomplissant un cycle.

Il est aussi possible d'effectuer l'oxo-réaction et l'opération d'hydrogénation dans des récipients à haute pression séparés, en faisant arriver les gaz provenant de l'opération d'hydrogénation suivant l'invention dans les gaz provenant de l'oxo-réaction.

Suivant l'invention l'oxo-réaction et l'hydrogénation s'effectuent de préférence à la même pression qui est comprise généralement entre 100 et 300 atmosphères.

La température des deux opérations est en général légèrement différente. L'oxo-réaction s'effectue généralement à une température comprise entre 50 et 300° C, de préférence entre 100 et 200° C, suivant la nature de la matière première et du catalyseur. La température de l'hydrogénation est généralement un peu plus élevée et varie entre 100 et 350° C et de préférence entre 150 et 250° C. Etant donné que les chambres de réaction de ces réactions comportent chacune leurs dispositifs de chauffage ou de refroidissement propres, des températures différentes peuvent y être maintenues sans aucune difficulté. Une certaine quantité de chaleur passe donc généralement à travers la paroi du récipient intérieur 2, ce qui ne donne lieu à aucune difficulté, mais s'il y a lieu, le récipient intérieur 2 peut comporter une paroi calorifugée.

Le débit dans les deux opérations est compris entre 0,5 et 5 litres de préférence entre 1 et 3 litres du composé contenant du carbone par litre de volume de la chambre de réaction

et par heure. Les débits peuvent être les mêmes ou différents dans les deux opérations et peuvent être réglés par exemple en choisissant d'une manière appropriée les dimensions de la chambre de réaction.

Les quantités de gaz dans les deux opérations peuvent varier entre des limites étendues, mais en général elles sont comprises entre 50 et 300 litres, de préférence entre 100 et 200 litres (à 0° C et 760 mm) par cm² de section et par heure. Le tuyau de circulation du gaz du cycle de l'oxo-réaction comporte un tuyau d'échappement non représenté, qui permet d'empêcher les éléments de gaz inerte de s'accumuler éventuellement.

L'hydrogène dissous dans le produit hydrogéné final est mis en liberté lorsque la pression cesse. Si on le désire on peut faire revenir cet hydrogène dans la chambre de réaction.

Dans l'installation de la fig. 2, l'hydrogène peut être introduit à la partie inférieure de l'espace annulaire entre les récipients intérieurs 2 et 16, de façon à décomposer tout carbonyle ou hydrocarbonyle de cobalt éventuellement formé et à déplacer le CO dissous.

Les gaz pour l'oxo-réaction consistent de préférence en un mélange contenant CO et H₂ en proportion correspondant au rapport de consommation de la réaction, qui est généralement de 1:1 pour la réaction proprement dite, mais est généralement compris entre 1:1 et 1:2 du fait de l'hydrogénation des aldéhydes formés en premier lieu, qui l'accompagne. Il est avantageux pour la réaction d'hydrogénation que le gaz contenant de l'hydrogène soit exempt de CO.

Les catalyseurs peuvent être par exemple les catalyseurs connus de synthèse des hydrocarbures en partant de CO et H₂ et plus particulièrement les catalyseurs contenant du cobalt déposé sur un support approprié, tel que le kieselguhr, ou d'autres catalyseurs connus pour l'oxo-réaction.

Le catalyseur est mis en suspension dans la matière première et on en débarrasse le produit final d'une manière quelconque appropriée, par exemple au moyen d'un filtre-presse, puis il peut resservir.

La fig. 3 représente une autre variante de l'installation qui comporte trois stades séparés. L'avantage de cette variante consiste dans

la possibilité d'éviter d'avoir à éliminer l'oxyde de carbone du gaz du cycle servant à l'opération d'hydrogénation.

Suivant la fig. 3, la charge d'oléfine pénètre dans l'installation par un tuyau 1 et une pompe 2. Une fois préchauffée dans un échangeur de chaleur 3 cette charge d'oléfine passe dans une chambre de réaction 4 par des tuyaux 5 et 6. Le catalyseur, par exemple de cobalt activé par une faible quantité d'oxyde de thorium et déposé sur un support de terre d'insolubles arrive dans la chambre de réaction 4 par une pompe 7 et le tuyau 6 sous forme de bouillie. L'oxyde de carbone est refoulé dans l'installation par un compresseur 8 par des tuyaux 9 et 10. Ce gaz n'est pas nécessairement de l'oxyde de carbone pur, mais peut contenir de l'hydrogène ainsi que d'autres diluants. Cependant l'oxyde de carbone prédomine et est en excès par rapport à l'hydrogène. Une fois préchauffé dans un échangeur de chaleur 11, ce gaz se partage en deux portions, dont l'une passe par un tuyau 12 dans le tuyau 6, puis dans la chambre de réaction 4 et l'autre passe par un tuyau 13 dans une chambre de réaction 14. Le gaz de recyclage de la première opération est recyclé par des tuyaux 15 et 16, un compresseur 17, le tuyau 10, l'échangeur de chaleur 11 et les tuyaux 12, 6 et 13.

La température dans la chambre de réaction 4 peut varier entre environ 80° C et 200° C et est de préférence égale à 150° C environ. La pression peut varier entre environ 50 et 240 atmosphères et est de préférence égale à environ 200 atmosphères. Dans ces conditions la synthèse s'effectue en grande partie en phase liquide. La quantité totale de gaz introduit est suffisante pour maintenir le catalyseur en suspension dans le mélange liquide de la réaction et l'excès par rapport à la quantité nécessaire à la réaction est recyclé. La durée de séjour du mélange de la réaction dans la chambre 4 peut être par exemple d'environ 10 minutes. On fait passer de préférence mais non nécessairement la totalité du mélange de la réaction dans une seconde chambre de réaction fonctionnant à une température légèrement plus élevée pour continuer la réaction. On fait donc passer le mélange de la réaction par des tuyaux 13 et 13 dans la chambre de réaction 14. La température dans

la chambre de réaction 14 peut être par exemple d'environ 10° C à environ 50° C plus élevée que dans la chambre de réaction 4. La durée de séjour dans la chambre 14 peut être d'environ 10 minutes par exemple. On fait passer un supplément de gaz dans la chambre de réaction 14 en quantité suffisante pour maintenir le catalyseur en suspension dans le mélange liquide de la réaction. Les chambres de réaction 4 et 14 peuvent être en une seule pièce si on le désire. La totalité du mélange de la réaction sortant de la chambre 14 se refroidit et passe par un tuyau 19 dans un séparateur 20. Le gaz est recyclé par le tuyau 15 ainsi qu'il a déjà été dit. Pour éviter une dilution excessive du gaz recyclé, on peut en faire échapper une partie par un tuyau 21. Ainsi qu'il a déjà été dit, la charge de gaz introduite dans la première opération consiste principalement en oxyde de carbone. Au contraire le gaz de recyclage par le tuyau 16 contient de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène en proportion moléculaire d'au moins 1:1. Cependant l'hydrogène et l'oxyde de carbone sont consommés par la synthèse dans cette opération en proportion légèrement supérieure à 1:1. Le défaut d'hydrogène est compensé par l'addition au gaz de recyclage d'une portion du gaz de recyclage riche en hydrogène provenant de la seconde opération par un tuyau 22 comportant une soupape.

Le produit de la réaction de la première opération passe au moyen d'une pompe et d'un tuyau 24 dans la chambre de réaction de la seconde opération, dans laquelle une partie des aldéhydes subit une hydrogénation et le carbonyle de cobalt (en solution dans le mélange de réaction) est à peu près complètement décomposé par le gaz de recyclage riche en hydrogène. Cette opération peut s'effectuer dans des conditions très diverses. Cependant, à titre d'exemple, la température peut être de 180° C et la pression de 200 atmosphères.

La totalité du mélange de réaction se refroidit et passe par un tuyau 30 dans un séparateur 29. Le gaz n'ayant pas réagi est recyclé par un compresseur 26 dans les tuyaux 31, 27 et 23. Ainsi qu'il a déjà été dit, une portion du gaz de recyclage est prélevée d'une manière continue de façon à faire l'appoint d'hydrogène nécessaire dans la première opération. Une portion de l'hydrogène est également con-

sommée dans la réaction. La quantité d'hydrogène nécessaire dans cette opération est complétée par addition de l'hydrogène du gaz de recyclage de la troisième opération par un tuyau 32 comportant une soupape.

Le produit liquide de la réaction de la seconde opération, qui est maintenant débarrassé sensiblement d'oxyde de carbone et de carbonyle métallique, passe au moyen d'une pompe 33 par un tuyau 34 dans la chambre de réaction 35 de la troisième opération. De l'hydrogène frais y arrive par un tuyau 36. Le gaz de recyclage y est refoulé par un compresseur 37 par des tuyaux 38 et 39. Les aldéhydes subissent une hydrogénation complète dans cette troisième opération et les traces éventuelles de carbonyle métallique restant en solution sont décomposés. Les conditions de la réaction dans la troisième opération peuvent être les mêmes ou différentes de celles de la seconde opération et varier entre des limites étendues. Par exemple la température peut être de 200° C et la pression de 200 atmosphères. La totalité du produit de la réaction qui contient l'hydrogène non consommé sort à la partie supérieure par un tuyau 40, passe dans un réfrigérant 41 et arrive dans un séparateur 42. Puis le produit liquide contenant le catalyseur en suspension passe par un tuyau 43 et arrive dans un séparateur à basse pression 44. Le gaz sortant des séparateurs 42 et 44 est recyclé par un tuyau 33 et l'excès de gaz retourne dans la seconde opération, ainsi qu'il a été décrit.

Le produit liquide sortant du séparateur 44 passe par un tuyau 45 et arrive dans un séparateur 46, dans lequel le catalyseur se dépose sous forme de bouillie plus ou moins concentrée, sort à la partie inférieure par un tuyau 47 et est recyclé de la manière décrite. Le produit liquide qui sort à la partie supérieure du séparateur 46 contient encore une certaine quantité de catalyseur en suspension. On le fait donc passer par un tuyau 48 dans un filtre 49. Le produit débarrassé du catalyseur sort par un tuyau 50. Une partie du catalyseur sort généralement par un tuyau 51. Cependant on peut faire passer une partie ou la totalité du catalyseur dans un bac de mélange 52 par un tuyau 53 et la recycler. On fait arriver du catalyseur frais d'une manière continue ou de temps en temps dans le bac de

mélange par un tuyau 54. On peut aussi faire passer une partie de la bouillie du tuyau 47 par un tuyau 55 dans le bac de mélange pour faire l'appoint de la bouillie.

RÉSUMÉ:

A. Procédé de préparation des dérivés oxygénés d'hydrocarbures par transformation des alkènes par l'oxyde de carbone et l'hydrogène sous pression, qui consiste à former dans une première opération des oxo-composés qui consistent principalement en aldéhydes et qui sont transformés dans une seconde opération en alcools par hydrogénation, caractérisé par les points suivants séparément ou en combinaisons:

1° On mélange l'hydrogène ou le gaz contenant de l'hydrogène subsistant après l'hydrogénation avec l'excès de gaz contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène provenant de la première opération;

2° On mélange l'hydrogène ou le gaz contenant de l'hydrogène subsistant après une opération ultérieure avec le gaz provenant de la première opération et on se sert du mélange après lui avoir fait prendre la composition qui convient par l'addition d'un gaz riche en oxyde de carbone, de nouveau pour effectuer l'oxo-réaction;

3° L'oxo-réaction s'effectue en faisant circuler les produits dans le même sens;

4° L'oxo-réaction s'effectue à contre courant en faisant circuler la matière première liquide de haut en bas;

5° On fait passer les produits formés par l'oxo-réaction de bas en haut, pendant qu'on y fait passer de l'hydrogène pour éliminer le CO dissous et en combinaison, puis les produits liquides circulant de haut en bas viennent en contact de nouveau avec le gaz contenant de l'hydrogène;

6° On effectue la synthèse par plusieurs opérations dans les zones de réaction en série séparées, on ajoute de l'hydrogène à peu près exempt d'oxyde de carbone dans le dernier étage de synthèse et on l'y recycle, on recycle l'hydrogène contenant une faible proportion d'oxyde de carbone dans un étage intermédiaire, on ajoute de l'oxyde de carbone dans le premier étage de synthèse et on y recycle un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone, on fait sortir une portion du gaz de recyclage du dernier étage de synthèse et on

l'ajoute au gaz de recyclage dans l'étage intermédiaire, et on fait sortir une portion du gaz de recyclage de l'étage intermédiaire et on l'ajoute au gaz de recyclage du premier étage de synthèse, en réglant la quantité de gaz ainsi mélangé de façon à maintenir la proportion entre l'hydrogène et l'oxyde de carbone dans le gaz de recyclage du premier étage de synthèse, au moins égale à 1:1.

10 B. Dispositif convenant à l'application du procédé précité, caractérisé par les points suivants séparément ou en combinaisons:

15 1° On forme dans un récipient à haute pression des chambres de réaction séparées par un ou plusieurs récipients intérieurs, et communiquant entre elles de façon à permettre aux produits sortant de la chambre d'oxydation de passer dans la chambre d'hydrogénéation, tandis qu'il existe pour les gaz sortant des deux chambres un tuyau de sortie commun par lequel le mélange de gaz peut 20 passer dans la chambre d'oxydation;

2° Un récipient intérieur se prolonge jusqu'à une certaine hauteur au-dessus du fond d'un récipient à haute pression, de façon à 25 former une chambre cylindrique entourée par

une chambre annulaire, les deux chambres communiquent librement entre elles et la partie supérieure du récipient à haute pression et avec un tuyau de sortie du gaz à la partie 30 supérieure du récipient à haute pression;

3° Un premier récipient intérieur se prolonge à une certaine hauteur au-dessus du fond du récipient à haute pression, et un second récipient intérieur se prolonge de haut 35 en bas sur une certaine distance à partir de la partie supérieure du récipient à haute pression, de façon à former un espace cylindrique entouré par deux espaces annulaires, qui communiquent librement entre eux à la 40 partie supérieure du récipient à haute pression et avec un tuyau de sortie du gaz à la partie supérieure du récipient à haute pression;

4° Le tuyau par lequel arrivent les produits 45 liquides de la charge pénètre à une certaine distance dans la chambre de réaction.

Société dite : N. V. DE BATAAFSCHE
PETROLEUM MAATSCHAPPIJ.

Par procurateur :
P. REGINBAUT.

Схема дора:
Ст. 7, да За: "Методы получения Металлической"

Эт. умлюе

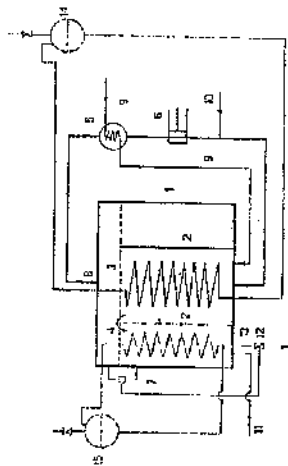


Fig. 1

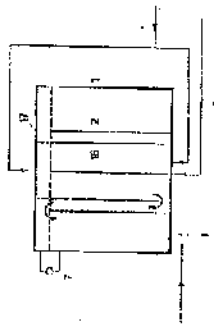


Fig. 2

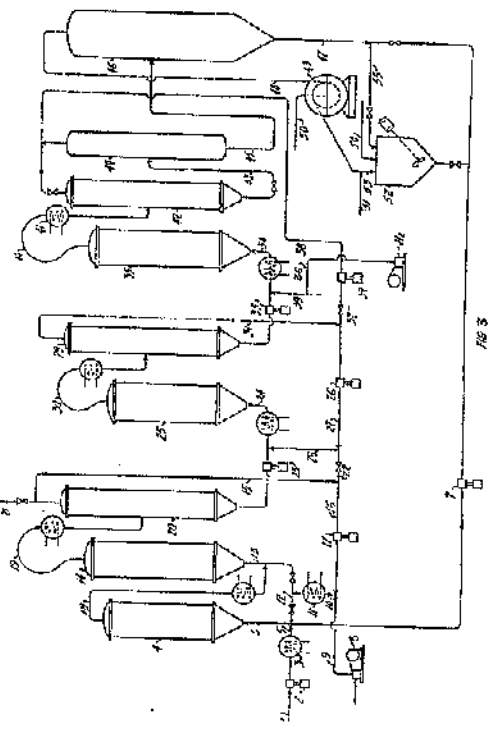


Fig. 3

N° 950.087

Société d'ité:
N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij

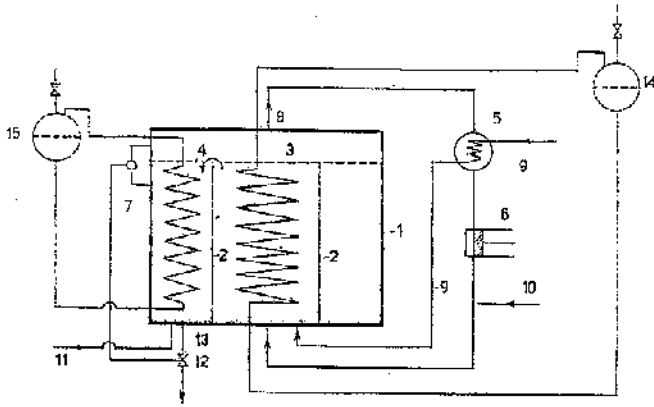


Fig. 1

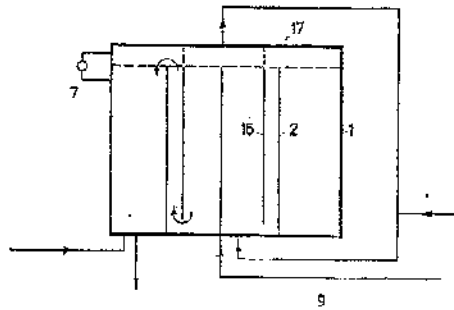
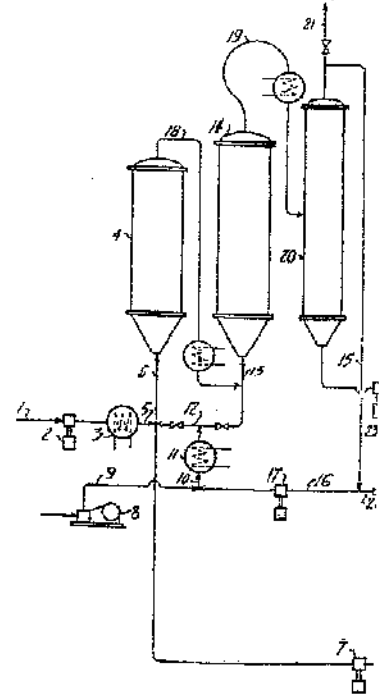


Fig. 2



de Maatschappij

Pi. ungue

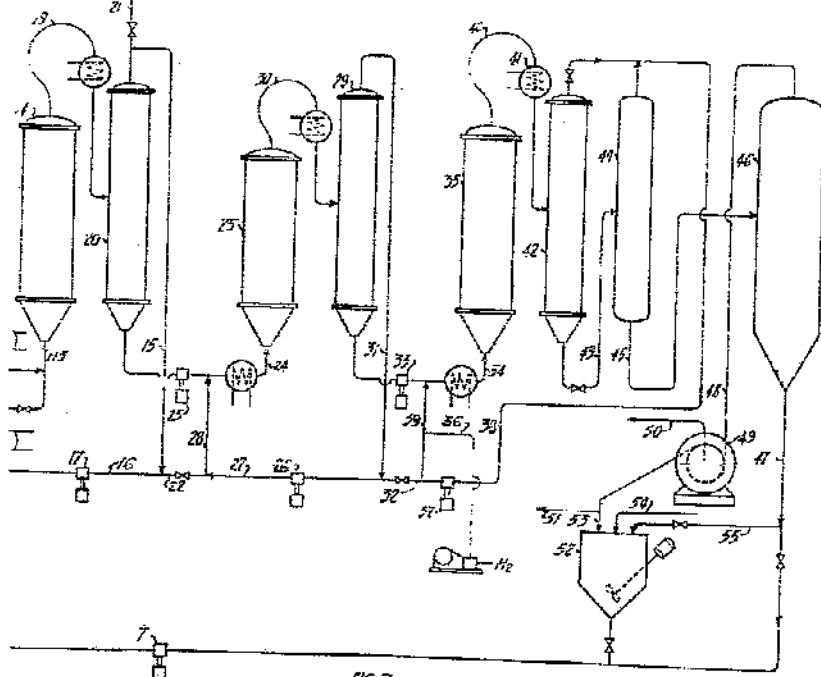


FIG 3