



# BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 960.314

## Procédé de préparation des composés organiques oxygénés.

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

Demandé le 15 octobre 1947, à 14<sup>h</sup> 8<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 24 octobre 1949. — Publié le 17 avril 1950.

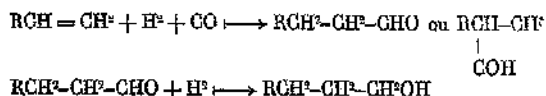
(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 9 janvier 1947, au nom de M. John J. Owen. — Déclaration du déposant.)

L'invention concerne des catalyseurs nouveaux destinés à la préparation de composés organiques oxygénés par la réaction des oléfines avec l'oxyde de carbone et l'hydrogène  
 5 suivie d'une hydrogénation à l'état d'alcools des composés carbonyle, tels que les aldéhydes et les cétones ainsi formés. En particulier l'invention concerne un procédé empêchant la formation d'un gel lorsqu'on ajoute une partie  
 10 ou la totalité du catalyseur de synthèse à la charge d'oléfines. Suivant l'invention on empêche la formation d'un gel par l'addition d'un alcool ou d'une aldéhyde à la charge qu'on obtient de préférence en remettant en circuit  
 15 une partie de l'aldéhyde ou de l'alcool produit avec la charge. Un exemple de l'application de l'invention consiste à ajouter un savon métallique à un mélange de la charge d'oléfines et d'alcool, ou à dissoudre le savon dans l'alcool, et à ajouter ensuite cette solution à la  
 20 charge d'oléfines.

On connaît le procédé qui consiste à faire la synthèse des alcools en partant des oléfines ou des dioléfines de l'oxyde de carbone et de  
 25 l'hydrogène en présence d'un catalyseur con-

tenant du cobalt ou d'un catalyseur équivalent par un procédé en deux opérations suivant lequel le produit formé pendant la première opération consiste principalement en aldéhydes  
 30 ou cétones avec une faible proportion d'alcools. On fait subir au produit de la première opération un traitement d'hydrogénation par lequel les aldéhydes et les cétones se transforment en alcools correspondants. Le catalyseur  
 35 contenant du cobalt utilisé dans la première opération, ou opération de synthèse, pour former les produits carbonyle peut servir dans la seconde opération ou peut être remplacé par un des nombreux catalyseurs d'hydrogénation  
 40 connus, par exemple des substances contenant du nickel. Le catalyseur contenant du cobalt peut aussi contenir à titre d'activants de l'oxyde de thorium, du cuivre, de la magnésie, etc.

Cette réaction peut être représentée d'une manière simple de la façon suivante pour une  
 45 charge de monooléfines, quoiqu'il soit bien entendu que d'autres réactions peuvent s'accomplir dans une mesure moindre (R représente un radical d'hydrocarbure) :



Il est évident, d'après la réaction qui précède, qu'on obtient un alcool primaire contenant un atome de carbone de plus que la monooléfine initiale et que la position dans la molécule du groupe hydroxyle ajouté dépend de la position de la double liaison dans l'oléfine initiale ou de la position dans laquelle la double liaison peut venir par isomérisation dans les conditions dans lesquelles s'effectue la réaction.

L'usage auquel l'alcool du produit est destiné détermine le type d'oléfine à choisir à titre de produit de la charge. Les alcools préparés par ce procédé peuvent servir à diverses applications, par exemple à titre de solvants, d'agents anti-mousse, ou après estérification ou sulfatation de plastifiants, détergers, et agents de mouillage. Par exemple, pour préparer le lauryl-sulfate de sodium, à employer comme détergent, l'oléfine de la charge à choisir de préférence pour la synthèse de l'alcool est le undécène-1. On peut employer comme matières premières d'autres oléfines et di-oléfines telles que l'éthylène, le propylène, les butylènes, les pentènes, les hexènes, le butadiène, les pentadiènes, les polymères d'oléfines tels que le diisobutylène, le triisobutylène, le polypropylène, et les fractions oléfiniques provenant de la synthèse des hydrocarbures, des opérations de cracking thermique et catalytique et d'autres sources, suivant la nature des aldéhydes et des alcools qu'on désire obtenir.

Le gaz de synthèse peut être préparé en partant de diverses substances telles que le coke, la houille, le lignite ou les hydrocarbures gazeux, en particulier le gaz naturel ou le méthane. Les combustibles solides peuvent être transformés par des procédés connus en oxyde de carbone et hydrogène par un traitement catalytique avec de la vapeur. On peut faire varier la proportion entre l'oxyde de carbone et l'hydrogène en faisant varier la quantité de vapeur, et faisant ainsi réagir une partie de l'oxyde de carbone avec la vapeur pour former de l'anhydride carbonique et de l'hydrogène. Les hydrocarbures gazeux peuvent être transformés en gaz de synthèse par divers moyens, par exemple par un traitement par l'oxygène, l'anhydride carbonique ou un mélange d'eau et d'anhydride carbonique.

Dans l'opération de synthèse des aldéhydes, la proportion entre l'hydrogène et l'oxyde de carbone peut varier dans une large mesure.

On peut adopter des proportions de 0,5 à 2,0 volumes d'hydrogène par volume d'oxyde de carbone. La proportion adoptée de préférence est d'environ 1,0 volume d'hydrogène par volume d'oxyde de carbone. La quantité d'oléfines par volume de gaz de synthèse varie aussi notablement, de même que la composition du courant de la charge d'oléfines. La charge d'oléfines peut se composer d'oléfines pures ou d'hydrocarbures contenant des oléfines et produits analogues. En général, les oléfines consistent de préférence en hydrocarbures contenant de 2 à 18 atomes de carbone dans la molécule. Les oléfines particulièrement avantageuses sont des hydrocarbures contenant de 3 à 18 atomes de carbone environ dans la molécule. La réaction de synthèse des aldéhydes s'effectue généralement sous une pression d'environ 100 à 300 atmosphères et à une température comprise entre environ 98 et 205° C.

L'opération d'hydrogénation peut s'effectuer en présence d'un catalyseur quelconque, par exemple le nickel, le tungstène ou les sulfures des métaux des groupes VI et VIII du tableau périodique. La température d'hydrogénation est généralement comprise entre 66 et 399° C environ suivant la nature du catalyseur employé et la pression entre environ 100 et 300 atmosphères. La quantité de gaz de synthèse par rapport aux oléfines peut varier entre des limites étendues, par exemple entre 0,178 m<sup>3</sup> et 8,010 m<sup>3</sup> d'oxyde de carbone et d'hydrogène par litre d'oléfine de la charge, cette proportion étant en général d'environ 0,445 à 2,670 m<sup>3</sup> par litre de la charge d'oléfine.

Un des problèmes qui se posent dans la première opération de la synthèse des alcools en particulier lorsque le catalyseur est du cobalt, consiste dans la réaction qui s'accomplit entre le cobalt ou un catalyseur équivalent dans les conditions de l'opération de synthèse, en formant du cobalt carbonyle. Le cobalt carbonyle reste en solution dans les produits de la réaction et sort de la zone de réaction, en donnant lieu à un appauvrissement du catalyseur.

Diverses propositions ont été faites dans le but de résoudre ce problème. Par exemple on a proposé d'employer pendant la première opération une bouillie à l'état de fine division du catalyseur de cobalt, de la faire sortir de la zone de réaction et de la filtrer après la réaction. Ce produit subit un traitement d'hydro-

génération préliminaire pour réduire le cobalt carbonyle éventuel dissous à l'état métallique avant l'hydrogénation finale de l'aldéhyde à l'état d'alcool en présence d'un catalyseur d'hydrogénation séparé et différent. Ce procédé ne donne pas complètement satisfaction, à cause des difficultés qui résultent de la circulation de la bouillie au moyen de pompes et du maintien du catalyseur en suspension. Un autre procédé proposé consiste à dissoudre un sel de cobalt d'un acide organique dans la charge introduite dans la zone de synthèse des aldéhydes. Ces sels organiques sont par exemple les naphthénates, stéarates, oléates et les sels des acides gras équivalents. Ce dernier procédé ne donne pas non plus satisfaction, étant donné que l'addition de ces sels provoque la formation d'un gel, qui est supposée due au fait que les molécules de savon se rassemblent dans une large mesure en micelles de dimensions colloïdales, qui forment un édifice susceptible d'imbiber les hydrocarbures existants et de résister à des forces de cisaillement définies. On remédie à la formation de ce gel en ajoutant à la charge des aldéhydes ou des alcools de préférence en remettant en circuit les aldéhydes ou les alcools du produit de la première ou de la seconde opération de la réaction. Les fractions d'aldéhydes ou d'alcools à remettre en circuit peuvent être séparés des diluants et des sous-produits de la réaction par un fractionnement approprié.

Le procédé suivant l'invention est facile à comprendre d'après le dessin ci-joint qui en présente une forme de réalisation.

L'invention a particulièrement pour but d'empêcher et de supprimer la formation d'un gel au moment où on introduit les catalyseurs de synthèse, par exemple le fer, le nickel et le cobalt dans les courants de charge. Ces catalyseurs sont généralement introduits dans le courant de charge sous forme de savons métalliques, tels que le stéarate de cobalt, l'oléate de nickel, le naphthénate de cobalt et le limoléate de fer.

Suivant le dessin, le mélange de charge qui consiste en oléfines est introduit dans une zone de mélange 10 par un tuyau d'admission 1. Un savon métallique approprié est également introduit dans la zone 10 au moyen d'une trémie 2. En même temps arrive dans la zone de mélange 10 un courant de remise en circuit se

composant d'une aldéhyde ou d'un alcool, produits qui sont obtenus de la manière décrite plus loin. Ce courant de remise en circuit est introduit dans la zone 10 par un tuyau 3. La zone 10 comporte un dispositif mélangeur approprié 4 assurant un mélange convenable des divers courants. Le mélange se composant des oléfines et d'un savon métallique sort de la zone 10 par un tuyau 5 au moyen d'une pompe 6 et arrive à la partie supérieure d'une première zone de traitement 20 par un tuyau 7. La zone de traitement initiale comporte la zone de synthèse des aldéhydes et fonctionne de préférence sous une pression d'environ 210,9 kg/cm<sup>2</sup> et à une température d'environ 135° C. Les gaz de charge qui consistent en hydrogène et en oxyde de carbone sont introduits dans la zone 20 par un tuyau 8 et un distributeur 9. Les gaz circulent de bas en haut dans la zone 20 et en contre-courant avec le courant d'oléfines circulant de haut en bas. La zone 20 peut contenir des dispositifs de contact quelconques appropriés, destinés à assurer un meilleur contact entre les phases circulant en contre-courant. L'oxyde de carbone et l'hydrogène qui n'ont pas réagi sortent de la zone 20 par un tuyau 11 et sont traités d'une manière quelconque appropriée. Quoiqu'il ait été indiqué que la zone 20 fonctionne en contre-courant, il doit être entendu que les courants peuvent y circuler aussi en équicourant de bas en haut ou de haut en bas.

Un courant de produit contenant les aldéhydes sort de la zone 20 par un tuyau 12 et arrive dans une zone secondaire 30 dans laquelle les groupes carbonyle se décomposent. Les groupes carbonyle qui se décomposent dans la zone 30 sont généralement les groupes carbonyle catalytiques. Par suite si le catalyseur de la zone 20 est du cobalt, il se forme du cobalt qui se décompose ensuite dans la zone 30. Les groupes carbonyle se décomposent dans la zone 30 par l'addition d'hydrogène qui y est introduit par un tuyau 13. L'hydrogène et l'oxyde de carbone sortent de la zone 30 par un tuyau 14 et sont traités d'une manière quelconque appropriée. La zone 30 fonctionne de préférence sous une pression d'environ 14,0 kg/cm<sup>2</sup> et à une température comprise entre environ 121° C et environ 149° C.

Suivant une forme de réalisation de l'inven-

tion, on sépare au moins une partie du courant sortant de la zone 20 et on l'introduit dans le tuyau de remise en circuit 3 par un tuyau 15.

5 Le courant du produit sort de la zone 30 par un tuyau 16 et passe dans une zone de filtrage 40, dans laquelle le catalyseur métallique se sépare du produit et est traité d'une manière quelconque appropriée.

10 Le courant du produit débarrassé de métal carbonyle, par exemple de cobalt carbonyle, sort de la zone 40 par un tuyau 17, une pompe 18 et est introduit dans la zone d'hydrogénation 50 par un tuyau 19. En général, le catalyseur peut consister dans un catalyseur d'hydrogénation quelconque approprié, par exemple en nickel. Lorsque le catalyseur est du nickel, la pression maintenue dans la zone 50 est comprise entre 21,0 et 210,9 kg/cm<sup>2</sup> et la température est d'environ 177° C. Le courant du produit hydrogéné sort de la zone 50 par un tuyau 21 et arrive dans la zone de séparation 60. L'hydrogène n'ayant pas réagi sort de la zone 60 par un tuyau 22, tandis que le produit hydrogéné en sort par un tuyau 23.

Suivant une forme de réalisation de l'invention, on sépare une portion du courant sortant de la zone 60 au moyen du tuyau 23 et la portion séparée arrive dans le tuyau de remise en circuit 3 par un tuyau 24.

30 Le reste du courant du produit hydrogéné arrive dans une zone de fractionnement 70 par un tuyau 25, dans laquelle peut s'effectuer une séparation quelconque appropriée du produit. Les gaz peuvent sortir de la zone 70 par un tuyau 26, l'alcool par un tuyau 27 et les autres produits par un tuyau 28.

40 Suivant l'application adoptée de préférence de l'invention, on sépare une portion des alcools et on les remet en circuit dans la zone de mélange 10 par le tuyau de remise en circuit 3.

45 Le procédé de l'invention est facile à comprendre d'après les exemples suivants, qui concernent des formes de réalisation de l'invention.

50 *Exemple 1.* — On soumet au reflux du diisobutylène de point d'ébullition compris entre 101,7 et 102,8° C avec 1 % en poids de stéarate de cobalt, jusqu'à ce que la presque totalité du stéarate soit dissoute. Si on laisse

refroidir cette solution à la température ambiante, la totalité du produit prend la forme d'un solide analogue à un gel.

55 *Exemple 2.* — On soumet au reflux du diisobutylène de point d'ébullition compris entre 101,7 et 102,8° C, contenant 1 % d'alcool nonylique formé par l'opération de synthèse de l'alcool et provenant de la charge de diisobutylène, ainsi qu'il a été décrit précédemment, avec 1 % de stéarate de cobalt, jusqu'à ce que la presque totalité du stéarate soit dissoute. On laisse refroidir cette solution à la température ambiante comme dans l'exemple 1. On n'observe aucune formation de gel et la solution refroidit presque à l'état de liquide de faible viscosité circulant facilement sous l'action d'une pompe.

70 *Exemple 3.* — On soumet au reflux du diisobutylène de point d'ébullition compris entre 101,7 et 102,8° C avec 1 % en poids d'oléate de cobalt jusqu'à ce que la presque totalité de l'oléate soit complètement dissoute et on laisse refroidir la solution à la température ambiante. La masse entière forme un solide analogue à un gel. Si on répète cet essai de la même manière mais en ajoutant 4 % en poids d'alcool nonylique, le refroidissement de la solution à la température ambiante ne donne lieu à aucune formation de gel.

80 *Exemple 4.* — On chauffe le diisobutylène de point d'ébullition compris entre 101,7 et 102,8° C avec un mélange de 1 % de stéarate de cobalt et 4 % en poids d'aldéhyde nonylique provenant du diisobutylène de la première opération de synthèse décrite précédemment. La solution ainsi obtenue ne forme pas de gel par refroidissement à la température ambiante.

90 *Exemple 5.* — On dissout du stéarate de cobalt dans l'alcool nonylique provenant du diisobutylène par l'opération de synthèse précédemment décrite. Puis on ajoute cette solution au diisobutylène, de façon à obtenir une solution à 1 % de stéarate de cobalt : cette solution ne forme pas de gel à la température ambiante.

100 *Exemple 6.* — On charge dans un autoclave du diisobutylène contenant 1 % de stéarate de cobalt et 4 % en poids d'alcool nonylique préparé suivant l'exemple 2. On établit la pression au moyen d'un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone et on affectue l'essai dans

les conditions (A) ci-dessous. On effectue une réaction analogue dans les conditions (B) ci-dessous dans un autre autoclave contenant une charge préparée suivant l'exemple 4 ci-dessus.

	A	B
Catalyseur.....	Stéarate de cobalt.	Stéarate de cobalt.
Catal., poids % de la charge.....	1,2	0,87
Agent de solubilisation.....	Alcool à C <sup>8</sup> prov. de la synth. antér.	Aldéhyde à C <sup>8</sup> prov. de la synth. antér.
Agent de solub., poids % de la charge.....	4	3,3
Charge.....	Diisobutylène.	Diisobutylène.
Tempér. de la réaction, ° C.....	135	135
Analyse du prod. débarras. de diisobutylène		
Indice d'hydroxyle.....	35	4
Indice de carbonyls.....	310	344
Transform. % de l'oléfine.....	62	71

*Exemple 7.* — On fait passer dans une installation continue chargée avec un catalyseur de cobalt-cuivre-oxyde de thorium-pierre ponce une charge se composant de diisobutylène contenant 1,2 % de stéarate de cobalt et 4,8 % d'alcool à C<sup>8</sup> provenant d'une opération précédente sur la couche du catalyseur, avec un débit du liquide de 1 V/V/h. à 162° C et sous une pression au manomètre de 210,9 kg/cm<sup>2</sup>, avec un gaz de synthèse dans le rapport volumétrique H<sub>2</sub>/CO de 1,2, le débit du gaz étant de 2,400 m<sup>3</sup> par litre de charge. On obtient ainsi un degré de transformation de 54 % du diisobutylène à l'état de composés oxygénés, principalement d'aldéhyde nonylique.

*Exemple 8.* — Au cours d'un autre essai continu, en n'employant comme garnissage qu'un gel de silice au lieu du catalyseur de cobalt-cuivre-oxyde de thorium-pierre ponce de l'exemple 7, on traite une charge de diisobutylène contenant 1 % en poids de stéarate de cobalt, et 4 % en poids d'alcools en C<sup>8</sup> provenant d'une synthèse antérieure, sous une pression au manomètre de 210,9 kg/cm<sup>2</sup> à une température de 149° C avec un débit de 0,13 V/V/h avec un gaz de synthèse, en proportion de 1,5 volume de H<sub>2</sub>/CO avec un débit de 1,587 m<sup>3</sup> par litre de charge. On obtient un degré de transformation de 61 % de la charge de diisobutylène en composés oxygénés, principalement en aldéhyde nonylique.

Le procédé de l'invention ne doit pas être considéré comme limité à une théorie quelconque du point de vue de la manière dont s'effectuent les réactions.

RÉSUMÉ.

Procédé de préparation des composés organiques oxygénés par une réaction de synthèse suivant laquelle on fait réagir des oléfines, de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène en présence d'un savon d'un métal de la catégorie du fer, du cobalt et du nickel, caractérisé par les points suivants, séparément ou en combinaisons :

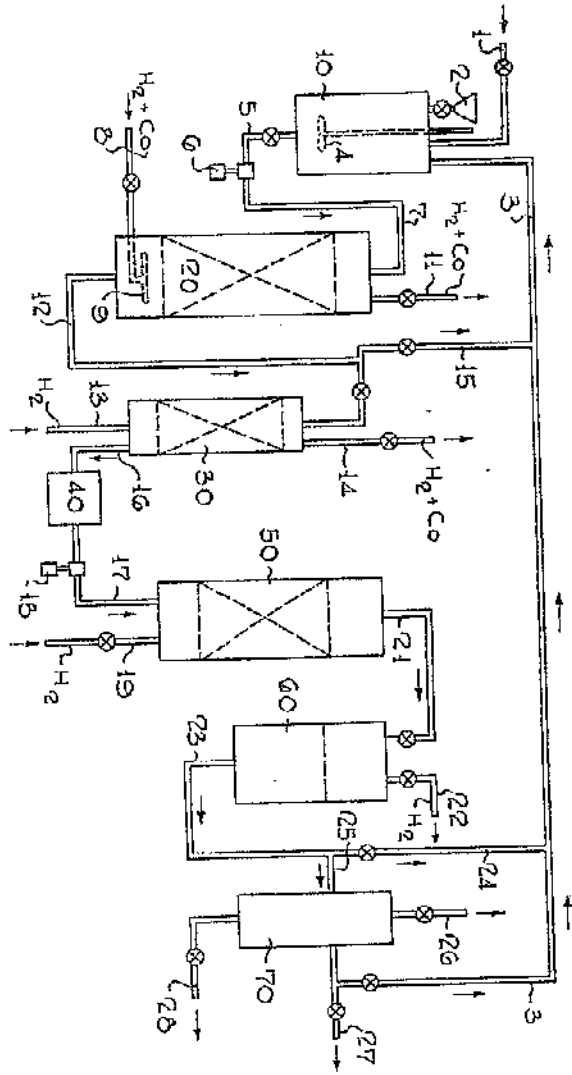
- 1° On ajoute de l'alcool à la charge d'oléfines dans une zone de mélange puis on fait passer les oléfines dans la zone de synthèse;
- 2° Cet alcool est remis en circuit, en provenance du produit de préparation de l'alcool dans la zone de mélange;
- 3° Des aldéhydes se formant dans la zone initiale et s'hydrogénant à l'état d'alcools dans une zone secondaire, on remet en circuit les produits de la réaction dans une zone de mélange dans laquelle ils se mélangent avec la charge d'oléfines, puis on introduit les oléfines provenant de cette zone de mélange dans la zone initiale;
- 4° Le produit remis en circuit dans la charge de la zone initiale est formé des aldéhydes produites dans cette zone initiale;
- 5° Le produit remis en circuit dans la zone de mélange comprend les aldéhydes formées dans la zone initiale et les alcools formés dans la zone secondaire.

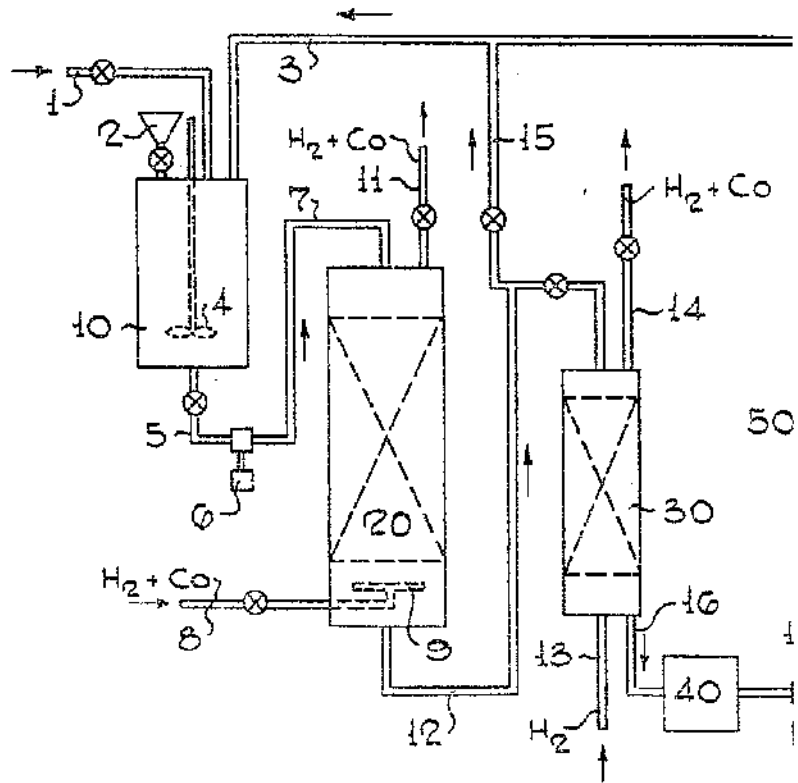
Société dite :  
**STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.**  
 Par procuration :  
 SIMONNOT, RIVRY, BLUNDELL et PONT.

N° 990 314

Société dite :  
Standard Oil Development Company

Pl. unique





Société dite:  
Standard Oil Development Company

Pl. unique

