

25

Procédé de fabrication de produits synthétiques à partir d'oxyde de carbone, d'hydrogène et d'oléfines.

Société dite : ANGLO-IRANIAN OIL COMPANY LIMITED résidant en Grande-Bretagne.

Demandé le 28 juillet 1948, à 16<sup>h</sup> 1<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 31 mai 1950. — Publié le 26 décembre 1950.



La présente invention concerne des perfectionnements apportés à la production d'aldéhydes, d'alcools et d'autres produits synthétiques à partir de mélanges de réaction comportant de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène et des oléfines.

On sait bien que par la réaction d'oléfines avec du gaz à l'eau à des températures d'environ 80° C à 170° C et à des pressions d'environ 50 à 200 atmosphères, puis en présence d'un catalyseur convenable, tel qu'un catalyseur au cobalt, on peut obtenir des aldéhydes en de bons rendements. Ainsi, à partir de mélanges d'oxyde de carbone, d'hydrogène et d'éthylène, on a trouvé qu'il est possible d'obtenir de la propionaldéhyde en rendements de 65% basés sur le poids d'éthylène utilisé. Lorsqu'on emploie des mélanges d'oxyde de carbone, d'hydrogène et de cétène, on a obtenu un produit qui donnait, après hydrogénation pour convertir les aldéhydes en alcools, des alcools C<sub>17</sub> en rendement de 80%, basé sur le poids de cétène utilisé.

Cependant, on a trouvé que les rendements d'aldéhydes et d'alcools obtenus par des réactions du type ci-dessus diminuent rapidement par suite de l'affaiblissement de l'activité du catalyseur, ce qui nécessite un fréquent remplacement du catalyseur usé et augmente par suite grandement les frais d'exploitation.

L'invention vise à créer un procédé de production d'alcools, d'aldéhydes et d'autres produits synthétiques à partir de mélanges de réaction comportant de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène et des oléfines dans lequel l'activité du catalyseur est maintenue à un niveau élevé et dans lequel de bons rendements des produits de synthèse sont obtenus au cours de traitements prolongés.

Conformément à l'invention, des produits synthétiques sont obtenus par un procédé qui consiste à faire réagir de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène et des oléfines à des températures élevées, telles que 100° C à 150° C et à

des pressions d'au moins 50 atmosphères en présence d'un catalyseur au cobalt caractérisé par les opérations consistant à retirer le cobalt de la zone de réaction, à soumettre le cobalt à des conditions d'hydrogénation à une température supérieure à 200° C et, de préférence, dans l'ordre de températures de 300° C à 400° C et à ramener le cobalt à la zone de réaction.

L'expression « cobalt » est utilisée ici pour désigner le métal cobalt ou des composés de cobalt susceptibles de réduction avec l'hydrogène en métal cobalt ou capables de former des composés cobalt-carbonyle par réaction avec de l'oxyde de carbone.

La forme sous laquelle le cobalt est retiré de l'appareil de réaction, soumis à des conditions d'hydrogénation et ramené à l'appareil de réaction, peut être la même ou différente, des opérations intermédiaires pour la transformation de cobalt d'une forme à une autre étant prévues lorsque cela est nécessaire, comme décrit ci-après.

Un catalyseur typique utilisé dans la technique antérieure contient en poids 100 parties de cobalt, 5 parties de thorine, 9 parties de magnésie et 200 parties de kieselguhr. Des composés de cobalt, tels que le carbonate basique de cobalt, la naphthénate de cobalt et des sels d'acides gras peuvent aussi être utilisés. Ces matières peuvent être utilisées sans réduction en le métal avant leur emploi comme catalyseurs, car elles sont réduites en cobalt métallique sous les conditions de réaction. Le catalyseur est de préférence utilisé sous la forme épulvrisée ou granulaire.

Le cobalt métallique réagit avec l'oxyde de carbone et l'hydrogène sous les conditions utilisées dans le procédé pour former des dérivés solubles dans les hydrocarbures, tels que le cobalt-carbonyle. Comme on le sait bien dans la technique, les composés de cobalt dissous et l'oxyde de carbone dissous peuvent être retirés du produit en le chauffant à des températures

d'environ 100° C à 120° C en présence d'hydrogène à des pressions s'élevant jusqu'à environ 100 atmosphères et en séparant le catalyseur par décantation et filtration, ou en faisant passer de l'hydrogène à travers une masse statique de produits solides poreux, tels que silice ou pierre ponce à 100° C et à des pressions s'élevant jusqu'à 100 atmosphères, par quoi des composés solubles de cobalt sont transformés en composés insolubles qui sont déposés sur le produit solide poreux. Comme on l'a indiqué dans ce qui précède, le produit principal obtenu sous les conditions de réaction utilisées est un mélange d'aldéhydes et on sait que ce mélange d'aldéhydes peut être transformé en alcools par hydrogénation à des pressions d'environ 150 atmosphères et à des températures d'environ 160° C à 180° C. Si la matière première d'oléfines amenée à la réaction de synthèse est sensiblement exempte de soufre, le catalyseur au cobalt, utilisé dans la réaction de synthèse, peut être employé pour effectuer l'hydrogénation du produit. Cependant, on a trouvé que jusqu'à présent la vitesse de diminution de l'activité du catalyseur est restée très marquée même lorsque le catalyseur au cobalt a été remis dans le cycle à travers les zones de synthèse et d'hydrogénation.

Lorsque le procédé de l'invention est appliqué à des oléfines inférieures, telles qu'éthylène, propylène et butylène, le catalyseur peut être séparé du produit par un traitement suivant une variante. Dans ce cas, on fait passer le produit liquide par une phase de distillation brusque dans laquelle les aldéhydes sont retirées en tête en laissant, comme résidus, les produits à haut point d'ébullition, le catalyseur et, si on l'utilise, l'agent de réaction à haut point d'ébullition. On fait passer ce résidu à une zone de régénération de catalyseur et il est traité avec de l'hydrogène à 250° C à 400° C, la boue de catalyseur résultante étant amenée à passer à la zone de réaction, soit directement, soit en traversant une zone de décantation pour la séparation du liquide exempt de catalyseur.

Les aldéhydes, qui se distillent dans la zone de distillation brusque sans pertes importantes dues aux réactions de condensation, peuvent être soumises à une nouvelle épuration ou être hydrogénées pour former des alcools, comme décrit plus loin.

Le procédé de l'invention a été décrit en détail relativement à l'utilisation d'un catalyseur boueux. L'invention n'est pas limitée à cet égard et le catalyseur peut être utilisé en une couche fixe ou à un état mobile. En outre, le catalyseur peut être utilisé soit à l'état solide, soit sous la forme fluide. Ainsi, on peut utiliser un catalyseur fluide à la place d'un catalyseur solide ordinaire

pour assurer la production de produits synthétiques, tels qu'aldéhydes, à partir d'oxyde de carbone, d'hydrogène et d'oléfines, puis la régénération du catalyseur au cobalt fluide, du type décrit ici, rentre dans le cadre de la présente invention. Suivant cet aspect de l'invention, le produit arrivant de la zone de réaction est traité, comme décrit dans ce qui précède, pour la séparation d'aldéhydes de cobalt sous la forme élémentaire ou combinée, par exemple par distillation brusque ou par traitement à l'hydrogène du produit et décantation, ou par passage avec de l'hydrogène à 100 à 120° C à des pressions allant jusqu'à 100 atmosphères à travers une couche de produit solide poreux, tel que silice ou pierre ponce. Ensuite, le cobalt séparé est soumis à des conditions d'hydrogénation conformément à l'invention et, après cela, il est transformé en un composé fluide par traitement avec un oxyde de carbone contenant du gaz et ce composé est ramené à la zone de réaction.

L'essence obtenue par la distillation de schiste a une forte teneur en oléfines et l'on a trouvé que l'essence de schiste est une matière première qui convient très bien, en mélange avec de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, au procédé de l'invention.

Comme on l'a indiqué dans ce qui précède, dans le procédé de l'invention, le cobalt sous la forme élémentaire ou combinée, obtenu à partir de la zone de réaction, est soumis aux conditions d'hydrogénation à des températures élevées. On préfère que le cobalt, retiré de la zone de synthèse ou d'une zone subséquente pour le traitement à l'hydrogène du produit, soit traité avec de l'hydrogène à des températures rentrant dans l'ordre approximatif de 300° C à 400° C et à la pression atmosphérique ou à une pression supérieure. Le cobalt est régénéré sous des conditions d'hydrogénation pendant une période d'au moins 10 minutes et de préférence pendant une période de 30 à 150 minutes.

Bien que l'on préfère parfois travailler suivant le procédé de traitement de masses successives, par exemple pour produire des produits chimiques fins, dans l'application du procédé sur une grande échelle, le travail en continu est normalement plus désirable. Dans le traitement en continu, il est bon que l'activité du catalyseur soit maintenue à un niveau élevé et constant. A titre d'exemple d'un procédé par lequel ceci peut être fait, on donne la description détaillée qui suit en se référant au dessin schématique annexé.

La matière première oléfinique est mélangée avec du catalyseur pulvérisé, constitué essentiellement par du cobalt métallique sur un support, tel que pierre ponce, kieselguhr ou silice dans

un récipient de charge 1, puis elle est pompée au moyen d'une pompe à boue 2 pour la conduire à la partie supérieure de l'appareil de réaction 3. Ici, la pression est de 100 à 200 atmosphères; la température est maintenue constante par des moyens ordinaires, tels qu'une chemise ou des serpentins à vapeur d'eau. La distribution de gaz à l'eau frais ou remis en circulation se fait par introduction dans la base de l'appareil de réaction 3, puis ce gaz sort à la partie supérieure, il passe par un réfrigérant ou purgeur 4, qui ramène le liquide condensé et entraîne à l'appareil de réaction. Une partie du gaz s'échappant du purgeur 4 sort à l'atmosphère et une partie passe à une pompe 5 assurant la circulation de gaz, les proportions du gaz laissé échapper et du gaz remis en circulation étant réglées de façon que la teneur d'hydrogène du gaz remis en circulation soit maintenue au-dessous d'un rapport  $\text{CO} : \text{H}_2$  d'environ 1 : 2. Le produit liquide passe par un détendeur 6 et un séparateur de gaz 8 où le gaz qui se sépare est laissé échapper à l'atmosphère. Le produit liquide et le catalyseur solide passent du séparateur de gaz 8 à un récipient 7, maintenu partiellement rempli de liquide, où l'hydrogène est amené à passer à 100° C à 120° C pour décomposer le cobalt-carbonyle présent. De ce récipient 7, le produit liquide et le catalyseur solide passent à un décanteur 9, de la partie supérieure duquel le produit exempt de catalyseur est retiré. La boue de catalyseur se déposant au fond du décanteur 9 est refoulée par une pompe 10 en partie dans le récipient de charge 1 et en partie dans un récipient de réduction et de régénération 11. La proportion passant à la régénération dans le récipient 11 est réglée pour maintenir le niveau nécessaire d'activité dans la réaction. Du catalyseur frais de complément est ajouté au catalyseur passant à la régénération dans le récipient 11. Dans ce dernier, le catalyseur frais et le catalyseur en circulation sont traités avec de l'hydrogène, de préférence à une température entre 300 et 400° C, la vitesse de l'hydrogène étant maintenue de façon que les particules de catalyseur pulvérisées soient maintenues en suspension dans le courant d'hydrogène. Du catalyseur de complément peut être ajouté dans le récipient 11 sous la forme d'un composé quelconque de cobalt capable de réduction en cobalt métallique sous les conditions utilisées et il peut être additionné, mélangé ou supporté sur la matière de support utilisée. Le carbonate, le carbonate basique ou des sels de cobalt ou d'acides organiques sont des exemples de composés convenables. De nombreuses modifications de ce système sont possibles. Par exemple, dans certains cas, il peut être rationnel de faire fon-

ctionner l'appareil de réaction 3 en plus d'un étage ou d'utiliser la montée du liquide au lieu de sa descente. Dans certains cas également, en particulier avec des matières premières ayant une forte teneur de soufre ou un poids moléculaire élevé, tel que le catalyseur n'est pas débarrassé de liquide sous les conditions régnant dans le récipient 11, il est nécessaire de laver le catalyseur passant au récipient 11 pour le débarrasser de produit liquide ou de séparer le catalyseur et le produit liquide par filtration plutôt que par simple décantation.

La nature de la diminution d'activité et l'efficacité du traitement à l'hydrogène sont illustrées par les exemples suivants :

*Exemple 1.* — Une fraction d'essence de schiste d'Ecosse ayant un ordre de point d'ébullition de 50° C à 130° C, contenant 0,1 % en poids de soufre, comme composés de soufre organique, et 40 % en poids d'oléfines, fut amenée à réagir avec du gaz à l'eau dans un autoclave à agitation à une température comprise entre 140° C et 160° C, puis à une pression de 145 atmosphères. Comme catalyseur, on utilisa du cobalt métallique supporté sur du kieselguhr, le catalyseur étant pulvérisé et additionné à la charge en une quantité équivalente à 0,5 % en poids de cobalt métallique sur la charge d'essence de schiste. Lorsqu'il ne se produisit plus d'absorption de gaz à l'eau, l'autoclave fut fermée, la pression de gaz à l'eau fut relâchée et le produit de réaction fut traité à l'hydrogène à une température comprise entre 100° C et 120° C pendant une heure. Le produit liquide fut ensuite retiré et l'on constata qu'il était pratiquement exempt de cobalt. On fit réagir de cette manière sur la même charge de catalyseur des masses successives d'essence de schiste. La proportion en poids de la charge d'essence de schiste transformée en aldéhyde fut, avec la première charge, de 36 %, avec la seconde charge, de 21 % et avec la troisième charge, de 9 % seulement. La teneur en cobalt du catalyseur après avoir traité trois masses fut pratiquement identique à celle avant que la première masse eu réagi, de sorte que la perte d'activité ne peut pas être attribuée au retrait de cobalt du catalyseur.

*Exemple 2.* — 200 ml. de catalyseur granulaire comportant 50 % en poids de cobalt métallique sur un support de kieselguhr furent chargés dans un appareil de réaction tubulaire. La matière première était une fraction d'essence de schiste d'Ecosse ayant un ordre de point d'ébullition de 130 à 165° C contenant 37 % en poids d'oléfines et 0,16 % en poids de soufre, comme composés de soufre organique. Cette matière première fut pompée de haut en bas sur la couche de catalyseur concurremment avec un courant

de gaz à l'eau. La pression était de 105 atmosphères et la température de réaction de l'ordre de 125° à 135° C. Le produit contenant de l'aldéhyde fut hydrogéné avec du nickel Raney comme catalyseur pendant trois heures à une température de 150° C et sous une pression de 120 atmosphères, puis la proportion d'alcools aliphatiques dans ce produit hydrogéné fut déterminée. Sur cette base, on calcula la proportion en poids de charge d'essence de schiste transformée en alcools aliphatiques. Les résultats sont montrés dans le tableau suivant :

PÉRIODE NOMÉRO.	HEURES SOUS COURANT.	VITESSE DE CHARGE LIQUIDE volume/volume de catalyseur/heure.	POURCENTAGE DE CHARGE TRANSFORMÉE EN ALCOOL.
1 .....	7,5	0,87	22
2 .....	7,0	0,75	15
Traitement du catalyseur avec du H <sub>2</sub> à 380° C et sous pression atmosphérique.			
3 .....	6,5	0,83	21
4 .....	7,0	0,72	16
5 .....	7,0	0,73	10
Traitement à l'hydrogène répété comme précédemment.			
6 .....	7,0	0,76	22
7 .....	7,0	0,72	18
8 .....	5,0	0,72	13

Le cobalt retiré du catalyseur en solution (sous forme de cobalt-carbonyle) dans le produit liquide pendant le traitement était d'environ 3 grammes et la teneur initiale en cobalt du catalyseur était de 40 grammes.

*Exemple 3.* — La matière première utilisée était une fraction d'essence de schiste d'Ecosse de l'ordre de point d'ébullition de 50 à 108° C contenant 49% en poids d'oléfines et 0,1% en poids de soufre, présent sous forme de composés organiques de soufre. Il y avait aussi quelques dioléfines. Cette matière fut traitée sur un catalyseur solide analogue à celui employé à l'exemple 2, mais contenant 25% en poids de cobalt. La température de réaction était de 140° C et la pression de 100 atmosphères. Le produit de réaction contenant des aldéhydes fut hydrogéné sur le nickel Raney à 150° C sous une pression de 120 atmosphères pour la transformation en alcools. Après 30 heures sous courant, le catalyseur fut régénéré en le traitant à l'hydrogène à 380° C à 400° C sous pression atmosphérique. Le rendement en alcools aliphatiques, obtenu à partir des produits hydrogénés, au cours des périodes successives, était comme suit :

PÉRIODE NOMÉRO.	HEURES SOUS COURANT.	VITESSE DE CHARGE LIQUIDE volume/volume de catalyseur/heure.	POURCENTAGE D'ALCOOLS ALIPHATIQUES DANS LE PRODUIT HYDROGÉNÉ.
1 .....	0-8,5	1,28	29
2 .....	8,5-20	1,01	32
3 .....	20-30	1,20	17
Catalyseur régénéré à l'hydrogène à 380° à 400° C à la pression atmosphérique.			
4 .....	30-45	1,18	52
5 .....	45-52	1,31	36

*Exemple 4.* — Cet exemple montre que la diminution d'activité du catalyseur est produite même avec une charge d'oléfines pures et que l'activité peut être rétablie dans une mesure considérable par régénération à l'hydrogène. Le catalyseur et l'appareil étaient similaires à ceux utilisés à l'exemple 3. Du propylène fut employé comme charge d'oléfines, la vitesse de charge étant de 0,3 à 0,4 volume de propylène liquide par volume de catalyseur à l'heure. Du xylène fut utilisé comme agent de réaction, la proportion de xylène étant de 1 volume par volume de catalyseur à l'heure. La pression était de 100 atmosphères et la température de réaction de 140° C. La vitesse de production d'aldéhydes est représentée au tableau suivant :

PÉRIODE NOMÉRO.	HEURES TOTALES SOUS COURANT.	VITESSE DE PRODUCTION D'ALDÉHYDES volume/volume de catalyseur à l'heure.
1 .....	0-10	0,21
2 .....	10-22	0,32
4 .....	35-49	0,22
5 .....	49-60	0,19
7 .....	80-92,5	0,17
8 .....	92,5-102,5	0,17
9 .....	102,5-115,5	0,18
10 .....	115,5-124,5	0,11
11 .....	124,5-136	0,05
12 .....	136-149	0,06
13 .....	149-159	0,03
14 .....	159-169	0,03

Etant donné que le catalyseur contenait encore à la fin de l'essai 22% en poids de cobalt, la diminution d'activité du catalyseur n'était pas due à une perte de cobalt. Le traitement à l'hydrogène à 380° C à 400° C et la pression atmosphérique rétablirent la vitesse de production d'aldéhydes à 0,15 volume sur volume de catalyseur à l'heure.

*Exemple 5.* — L'exemple suivant montre l'effet de la température de régénération sur l'efficacité du procédé. La matière première utilisée pour le traitement était une fraction d'es-

sence de schiste d'Ecosse d'un ordre de point d'ébullition de 130 à 165° C. Le catalyseur était analogue à celui utilisé à l'exemple 2, mais contenait 25 % en poids de cobalt. La température de réaction était de 130° C et la pression de 105 atmosphères, la vitesse de charge de liquide étant d'environ 1,5 volume de liquide à l'heure par volume de catalyseur à l'heure. Les teneurs en aldéhydes des produits furent déterminées à intervalles. Au cours de la période initiale, la teneur en aldéhyde tomba de 19,2 % en poids (estimée comme aldéhyde C<sub>10</sub>) à 9,6 % pendant un fonctionnement de 20 heures. La régénération à l'hydrogène sous pression atmosphérique à 400° C conduisit à un produit contenant 16,5 % d'aldéhydes, tombant à 7,1 % en 13 heures. Une nouvelle régénération à l'hydrogène à 250° C éleva la teneur en aldéhydes du produit à seulement 11,3 % tombant à 5,2 % après 12 heures de nouveau fonctionnement.

L'exemple illustre l'avantage pouvant être obtenu par régénération à des températures relativement élevées, de préférence au-dessus de 300° C.

#### RÉSUMÉ.

L'invention a pour objet :

1° Un procédé de fabrication de produits synthétiques, tels qu'aldéhydes, consistant à faire réagir de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène et des oléfines à des températures élevées, telles que 100° C à 150° C, et à des pressions d'au moins 50 atmosphères en présence d'un catalyseur au cobalt, remarquable notamment par les caractéristiques suivantes, considérées séparément ou en combinaison :

a. Le procédé comporte les opérations consistant à retirer le cobalt de la zone de réaction, à soumettre le cobalt à des conditions d'hydrogénéation à une température supérieure à 200° C et de préférence de l'ordre de 300° C à 400° C, puis à ramener le cobalt à la zone de réaction ;

b. Le catalyseur est introduit dans la zone de réaction sous forme de métal cobalt ;

c. L'oxyde de carbone et l'hydrogène sont amenés à réagir avec une fraction d'essence de schiste ;

d. L'oléfine est de l'éthylène, du propylène ou un butylène ;

e. Le produit arrivant de la zone de réaction est amené à passer à une phase de distillation brusque dans laquelle des aldéhydes sont reliées sous forme de fraction de tête et tout ou partie des fractions de fond contenant des produits à haut point d'ébullition et du cobalt sous leur forme élémentaire ou combinée est soumis à des conditions d'hydrogénéation à une température supérieure à 200° C ;

f. La fraction de fond est amenée à passer à une zone de décantation pour la séparation d'un liquide exempt de catalyseur, le résidu étant soumis à des conditions d'hydrogénéation à une température supérieure à 200° C ;

g. Du cobalt, retiré de la zone de réaction sous forme combinée en mélange avec le produit de réaction, est traité à l'hydrogène à des températures d'environ 100° C à 120° C et à des pressions jusqu'à 100 atmosphères pour la transformation des composés de cobalt solubles en métal cobalt ou composés de cobalt insolubles et le métal cobalt ou les composés de cobalt insolubles sont séparés du produit et soumis à des conditions d'hydrogénéation à une température supérieure à 200° C ;

h. Le catalyseur au cobalt est un catalyseur au cobalt fluide et le cobalt est soumis, après traitement sous des conditions d'hydrogénéation, à une température au-dessus de 200° C, au traitement avec un oxyde de carbone contenant du gaz pour la récupération d'un composé de cobalt fluide et ce composé est ramené à la zone de réaction ;

i. Le cobalt est soumis à des conditions d'hydrogénéation à une température supérieure à 200° C pendant une période d'au moins 10 minutes et de préférence de 30 à 150 minutes ;

j. Le cobalt est soumis à des conditions d'hydrogénéation à une température supérieure à 200° C environ à la pression atmosphérique.

2° Aldéhydes produites par le procédé suivant les alinéas précédents.

3° Alcools produits par hydrogénéation d'aldéhydes suivant le paragraphe précédent.

Société dite: ANGLO-IRANIAN OIL COMPANY LIMITED.

Par représentation :

René MAURUF.

N° 969.735

Société dite :  
Anglo-Iranian Oil Company Limited

Pl. unique

