



Procédé d'élimination des composés organiques oxygénés sensibles contenus dans les hydrocarbures.

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

Demandé le 8 septembre 1948, à 14<sup>h</sup> 21<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 28 juin 1950. — Publié le 15 janvier 1951.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 3 octobre 1947, aux noms de MM. Bayd N. HILL et Edward F. WADLEY. — Déclaration du déposant.)

La présente invention a trait à un procédé permettant d'éliminer les composés organiques oxygénés non désirables du produit de la réaction de la synthèse des hydrocarbures et des composés organiques oxygénés à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène. L'invention concerne, plus particulièrement, le traitement d'un tel produit hydrocarboné pour éliminer les acides organiques et pour empêcher la formation d'esters dans l'hydrocarbure.

On connaît bien la manière de produire des hydrocarbures et des composés organiques oxygénés par réaction d'oxyde de carbone et d'hydrogène en présence d'un catalyseur approprié. De nombreux chercheurs ont montré que le produit de cette réaction comprend des quantités sensibles d'hydrocarbures oléfiniques précieux et de composés organiques oxygénés. Tout au début de la réalisation de la synthèse des hydrocarbures et des composés oxygénés à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène, on a émis l'idée que les hydrocarbures oléfiniques, en particulier, constitueraient des matières précieuses pour une conversion catalytique complémentaire. Les chercheurs ont travaillé avec ces matières et ont essayé de nombreux moyens pour les traiter, mais sans beaucoup de succès. Cet échec était dû à l'effet de pollution produit par les composés oxygénés sur les matières oléfiniques contenues dans les produits obtenus par la réaction d'oxyde de carbone et d'hydrogène. Les composés organiques oxygénés, présents dans les produits de synthèse, comprennent habituellement, par exemple, des cétones, des acides organiques tels que l'acide propionique, l'acide butyrique, l'acide valérique et l'acide hexanoïque, des aldéhydes telles que les butyraldéhydes, des alcools tels que les alcools méthylique et éthylique, et les alcools propyliques, et les alcools supérieurs

des différentes séries. Bien que les acides organiques en eux-mêmes soient des produits chimiques précieux, ils ne sont nuisibles dans le produit hydrocarboné parce qu'ils sont gênants lorsqu'on désire se servir de l'hydrocarbure dans des opérations catalytiques ultérieures, telles que les réactions de polymérisation et similaires. Il n'est pas facile d'éliminer tous les composés organiques oxygénés des produits provenant de la réaction de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, par extraction au moyen de différents solvants tels que l'anhydride sulfureux, le méthanol et similaires. Toutefois, on n'a pas pu effectuer, jusqu'à ce jour, l'élimination des esters du produit de la réaction, par extraction par solvant; le traitement par des solutions alcalines aqueuses telles que la soude caustique et autres, pour éliminer les esters, est possible, mais cette opération est fastidieuse, lente et compliquée. Les acides organiques peuvent facilement être éliminés par un traitement à la soude caustique, mais ils semblent résister aussi bien à l'extraction par les divers réactifs indiqués qu'au traitement avec les produits chimiques décrits.

Le but principal de la présente invention est, en conséquence, de réaliser un procédé pour l'élimination des acides organiques et autres composés qui donnent lieu à la formation d'esters lorsqu'on les laisse en contact pendant un temps appréciable.

Un autre but de la présente invention est de réaliser un procédé grâce auquel un produit, renfermant des acides organiques et similaires, est obtenu à partir de la synthèse des hydrocarbures et des composés organiques oxygénés en partant d'oxyde de carbone et d'hydrogène, et qui peut être facilement mis en œuvre par extraction au moyen de solvants pour éliminer les composés oxygénés.

On vient de découvrir que la partie principale des esters présents dans le produit de la réaction, provenant de la conversion catalytique d'oxyde de carbone et d'hydrogène, n'est pas formée de produits primaires de réaction, mais de produits qui proviennent de la réaction des acides organiques avec les alcools contenus dans le produit de la réaction. Ces esters semblent se former lorsqu'on laisse le produit de la réaction, y compris les acides organiques et les alcools, à l'état non traités pendant un temps sensible après la production des hydrocarbures et des composés organiques oxygénés à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène.

Le procédé selon la présente invention consiste à stabiliser ou à éteindre les produits de réaction obtenus par la synthèse des hydrocarbures et des composés organiques oxygénés à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène, aussitôt après la formation du produit de la réaction. Ce procédé peut être commodément mis en œuvre par contact du produit de la réaction avec une solution alcaline aqueuse qui agit pour éliminer les acides organiques du produit de la réaction, et empêche ainsi la formation d'esters par réaction entre les acides organiques et les alcools.

En résumé, la présente invention comprend la réaction d'oxyde de carbone et d'hydrogène à une température comprise entre 205 et 370° C et une pression comprise entre 7 et 35 kg/cm<sup>2</sup>, en présence d'un catalyseur du type au fer, par exemple, un catalyseur au fer, au cobalt, et au nickel, ou aux oxydes de ces métaux, afin de former un produit comprenant des hydrocarbures tels que les paraffines et les oléfines et des composés organiques oxygénés tels que aldéhydes, cétones, alcools, acides organiques et autres. Le produit, aussitôt après sa formation, et avant ou après refroidissement, peut être soumis au contact d'une solution alcaline aqueuse de concentration comprise entre environ 10 et 20° Bé, à la suite de quoi on permet au mélange du produit de la réaction et de la solution alcaline aqueuse de se séparer en trois phases : une phase gazeuse, une phase d'hydrocarbure liquide et une phase aqueuse qui contient la solution alcaline aqueuse ajoutée et les composés organiques oxygénés en majeure partie solubles dans l'eau. La phase d'hydrocarbure liquide contient des hydrocarbures et des composés organiques oxygénés en grande partie solubles dans l'hydrocarbure. Après l'opération de contact, on peut soumettre à une distillation la phase hydrocarbonnée pour recueillir les fractions à points d'ébullition divers, qui peuvent ensuite être extraits par solvants, ou ultérieurement traités pour éliminer les composés organiques oxygénés qui n'ont pas été éliminés par l'opération de contact.

A titre de variante, du procédé selon la présente invention, on supprime l'opération de contact et la phase hydrocarbonnée séparée est soumise à une opération de lavage avec une solution alcaline afin d'en éliminer les acides organiques aussitôt après qu'elle a été séparée des phases aqueuse et gazeuse. La solution alcaline est séparée de la phase hydrocarbonnée et cette dernière peut alors être distillée pour obtenir des fractions à points d'ébullition divers, en vue d'un traitement ultérieur tel qu'une extraction par solvant et similaire, pour éliminer les composés organiques oxygénés non éliminés par le traitement alcalin ou, au choix, en vue d'une conversion catalytique.

L'invention est expliquée plus en détail en se reportant au dessin annexé dont la figure unique est un schéma de circulation d'une forme de réalisation de l'invention.

Sur le dessin, 11 indique une conduite d'alimentation par laquelle l'oxyde de carbone est introduit dans le système et 12 indique une conduite par laquelle l'hydrogène est admis et mélangé à l'oxyde de carbone dans la conduite 11. Le rapport d'hydrogène à l'oxyde de carbone doit être de 1:1 à 2:1. Le mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène, dans la conduite 11, est alors introduit dans un appareil de conversion catalytique 13, indiqué schématiquement par un rectangle. Cet appareil de conversion catalytique 13 peut comprendre une série de groupes de catalyseurs renfermant un catalyseur métallique du groupe VIII tel qu'un catalyseur à base d'un métal choisi dans le groupe comprenant le fer, le cobalt et le nickel, ou un de leurs oxydes, et convenablement activé par une matière alcaline telle que du carbonate de potassium. L'appareil 13 de conversion catalytique peut, avantageusement, être du type à solide pulvérisé dans lequel le catalyseur du type précité est en suspension dans le mélange gazeux introduit par la conduite 11, et les matières sont mises en contact pour former une phase dense pulvérisée fluidifiée. Quel que soit le type de l'appareil de conversion 13, il est entendu qu'il comprend tout l'équipement auxiliaire nécessaire aux deux types d'appareils qui peuvent être utilisés. Les conditions sont réglées dans l'appareil de conversion 13 pour produire des hydrocarbures et des composés organiques oxygénés. Les hydrocarbures comprendront des oléfines et des paraffines, alors que les composés organiques oxygénés comprendront des alcools, aldéhydes, cétones, acides organiques et autres. Ce produit complexe sort de l'appareil de conversion 13 par la conduite 14 et il est immédiatement mis en contact avec une solution alcaline aqueuse telle que de l'hydroxyde de sodium dont la concentration est de

l'ordre de 10 à 20° Bé. Cette solution est introduite par la conduite 15 réglée par une vanne ou robinet 16. Le mélange des produits de réaction et de solution alcaline aqueuse dans la conduite 15 peut ensuite être convenablement refroidi par passage dans un réfrigérateur 17, interposé sur la conduite 14. Après son passage à travers le réfrigérateur 17, le mélange est introduit dans un séparateur 18 dans lequel s'effectue la séparation entre les hydrocarbures en C<sup>4</sup> et plus légers, les composés organiques oxygénés provenant des hydrocarbures plus lourds, et l'eau formée par la réaction et la solution alcaline introduite par la conduite 16.

Les hydrocarbures en C<sup>4</sup>, et plus légers, sont extraits du séparateur 18 par la conduite 19 pour un traitement ultérieur s'il y a lieu. La matière introduite par la conduite 19, qui renferme une grande quantité de matières oléfiniques, peut avantageusement être soumise à une opération de polymérisation et/ou d'alkylation.

La phase aqueuse est évacuée du séparateur par la conduite 20 et peut être convenablement traitée pour recueillir les composés organiques oxygénés qu'elle contient en grande partie solubles dans l'eau et dans la solution alcaline aqueuse, introduite par la conduite 15. La phase hydrocarbure est évacuée du séparateur 18 par la conduite 21 et dirigée par la conduite 22, réglée par la vanne 23 et la conduite 24, dans la zone 25 de distillation. La zone de distillation 25 est représentée, pour la commodité de la description, sous forme d'une tour de distillation unique munie de moyens de chauffage figurés par un serpentín 26. Il est entendu, toutefois, que la zone de distillation 25 peut comprendre une série de tours de distillation. Il est également entendu que la zone de distillation 25, qu'elle soit composée d'une ou de plusieurs tours de distillation, est pourvue d'un équipement interne approprié de contact tel que des plaques de barbotage à cloche pour assurer un contact intime entre les vapeurs et les liquides. Comme il a été précédemment indiqué, pour la commodité de la description, la zone de distillation 25 est considérée comme étant à tour unique et elle est pourvue des conduites 27, 28, 29, 30 et 31. Les conditions de température et de pression dans la zone de distillation 25 peuvent être réglées de façon à évacuer en tête, par la conduite 27, les produits légers à point d'ébullition inférieur à environ 43° C, alors que les fractions plus denses peuvent être progressivement retirées par les conduites 28, 29 et 30 respectivement, et la fraction la plus dense de toutes peut être évacuée par la conduite 31. Les fractions récupérées par les conduites 27, 28, 29 et 30 peuvent subir un traitement ultérieur, par exemple une extrac-

tion par solvant ou une adsorption, afin d'éliminer les autres composés organiques oxygénés qui ne l'ont pas été par le traitement décrit. Les diverses fractions extraites par les lignes 27, 28, 29 et 30 peuvent être, à volonté, polymérisées ou alkylées. Ces matières, par suite de leur richesse en hydrocarbures oléfiniques, constituent des matières premières avantageuses pour la préparation d'huiles lubrifiantes synthétiques.

A titre de variante, au lieu de stabiliser le produit de la réaction en introduisant une solution alcaline par la conduite 15, on fait passer le produit, provenant de l'appareil de conversion 13, par le réfrigérateur 17, puis il est évacué dans le séparateur 18 dans lequel s'effectue la séparation décrite. La couche d'hydrocarbure, provenant du séparateur 18 par la conduite 21, est alors dirigée dans un appareil mélangeur 32, au lieu de passer, par les conduites 22 et 24, à la zone de distillation 25. Dans ces conditions, la vanne 23, sur la conduite 22, est fermée. On mélange à la couche d'hydrocarbure, dans la conduite 21, une solution alcaline aqueuse telle qu'une solution d'hydroxyde de sodium et d'eau, dont la concentration est d'environ 10 à 20° Bé, qui est introduite dans la conduite 21 par la conduite 33. On fait passer le mélange, dans la conduite 21, dans l'appareil mélangeur 32 dans lequel un contact intime entre la solution alcaline aqueuse et l'hydrocarbure liquide est établi. Le mélange sort alors de l'appareil mélangeur 32 par la conduite 24 et passe dans un appareil de décantation 35 dont la capacité est suffisante pour permettre une séparation par la pesanteur en deux couches : une couche d'hydrocarbures et une couche de solution alcaline aqueuse. La couche de solution alcaline aqueuse est évacuée de l'appareil de décantation 35 par la conduite 36 et elle peut être remise en circuit, par la conduite de branchement 37 et la conduite 33 à nouveau, dans la conduite 21 pour traiter d'autres quantités additionnelles d'hydrocarbures. De temps en temps, il peut être avantageux d'évacuer une certaine quantité de solution alcaline, qui peut s'être épuisée, en ouvrant la vanne 38 de la conduite 36. Dans ce cas, on ajoute dans l'installation une quantité équivalente de solution alcaline fraîche, suffisante pour maintenir la concentration nécessaire à l'élimination des acides organiques de la couche d'hydrocarbure. Cette addition est effectuée en ouvrant la vanne 39 de la conduite 33. On évacue alors d'hydrocarbure traité, de l'appareil de décantation 35, par la conduite 40 dans la conduite 24 pour l'introduire dans la tour de distillation 25, et pour en séparer les diverses fractions déjà indiquées.

On voit, d'après la description précédente,

qu'il est possible de pratiquer l'un ou l'autre de deux modes opératoires pour la mise en œuvre de la présente invention. Dans l'un, qui constitue le mode opératoire préféré, les produits de la réaction, provenant de la synthèse des hydrocarbures et des composés organiques oxygénés, à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène, sont stabilisés immédiatement après leur formation par introduction d'une solution alcaline. Dans un second mode opératoire, peut-être le moins avantageux, les produits de la réaction sont séparés en phases gazeuse, hydrocarbonée et aqueuse, et la phase hydrocarbure liquide est soumise à un traitement par une solution alcaline pour en éliminer les acides organiques.

L'invention va maintenant être décrite plus en détail à l'aide d'exemples concrets destinés à en montrer la mise en œuvre. Une fraction d'essence lourde, obtenue par la réaction d'oxyde de carbone et d'hydrogène sur un catalyseur du type au fer à une température comprise entre 205 et 370° C, est divisée en deux parties. On traite une partie avec de l'hydroxyde de sodium, présentant une concentration de l'ordre indiqué, et on la distille afin d'en séparer une fraction comprenant des pentanes et bouillant jusqu'à 232° C. L'autre partie est soumise à des opérations de distillation, sans aucun traitement, afin d'obtenir une fraction similaire. Les deux fractions obtenues, comme décrit, sont alors analysées quant aux esters. La première fraction contient 1 % en poids d'esters et la deuxième fraction, qui n'a pas été traitée, contient 8 % d'esters.

Dans un autre exemple de mise en œuvre de la présente invention, une essence lourde, obtenue par synthèse à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène sur un catalyseur du type au fer, et à une température de l'ordre indiqué précédemment, est divisée en deux parties. Une partie est mise en contact avec une solution alcaline aqueuse présentant une concentration de l'ordre indiqué, puis elle est distillée. Cette fraction contient 7 volumes pour 100 de matière à point d'ébullition compris entre 205 et 260° C et on trouve qu'elle contient environ 5 % en poids d'esters. La partie d'essence lourde distillée sans aucun traitement préalable, contient 14 volumes pour 100 de matière à point d'ébullition compris entre 205 et 260° C et environ 28 % d'esters.

On voit immédiatement, d'après les exemples ci-dessus, que par le procédé selon la présente invention, il est possible de réduire sensiblement la teneur en esters par traitement avec une solution alcaline aqueuse. On répètera que la présente invention est basée sur la découverte que les esters en eux-mêmes ne constituent pas des

produits primaires dans la synthèse des hydrocarbures et des composés organiques oxygénés, mais qu'ils sont formés postérieurement à l'obtention du produit par la réaction des acides organiques et des alcools. Donc, en éliminant simplement les acides organiques avant qu'on leur permette de réagir avec les alcools, il est possible de réduire la teneur en esters du produit à une valeur négligeable.

Bien que la présente invention ait été décrite et représentée en utilisant une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium comme agent de traitement, il doit être entendu que d'autres solutions alcalines, susceptibles de réagir avec les acides organiques, peuvent être utilisées en remplacement de l'hydroxyde de sodium. Comme exemples d'autres solutions alcalines, on peut mentionner l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de lithium et les carbonates de lithium, de sodium et de potassium.

La température à laquelle est effectué le traitement avec une solution alcaline dans le mélangeur ou son équivalent 32, est habituellement en principe à la température atmosphérique, soit environ 15 à 38° C bien que des températures plus élevées, jusqu'à environ 65° C, puissent être utilisées.

#### RÉSUMÉ :

I. Un procédé pour produire un hydrocarbure en principe exempt d'esters, caractérisé par les points suivants, séparément ou en combinaisons :

1° On fait réagir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène sur un catalyseur approprié afin de former un produit comprenant des hydrocarbures et des composés organiques oxygénés, y compris les acides organiques et les alcools, on met le produit en contact avec une solution alcaline aqueuse, on le sépare en une phase gazeuse, une phase liquide d'hydrocarbure, et une phase aqueuse, et on extrait de la phase liquide d'hydrocarbure une fraction en principe exempte d'esters ;

2° On sépare le produit de synthèse en une phase gazeuse, une phase hydrocarbonée liquide et une phase aqueuse, on met ladite phase hydrocarbonée liquide en contact avec une solution alcaline aqueuse dans des conditions permettant d'en éliminer pratiquement tous les acides organiques, on sépare la solution alcaline aqueuse de l'hydrocarbure et on distille l'hydrocarbure afin de recueillir une fraction pratiquement exempte d'esters ;

3° La solution alcaline est une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ;

[971.154]

— 5 —

4<sup>o</sup> La solution d'hydroxyde de sodium présente une concentration de l'ordre de 10 à 20° Beaumé.

II. A titre de nouveaux produits industriels, les hydrocarbures de synthèse exempts d'esters obtenus par le procédé ci-dessus.

Société dite : STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY

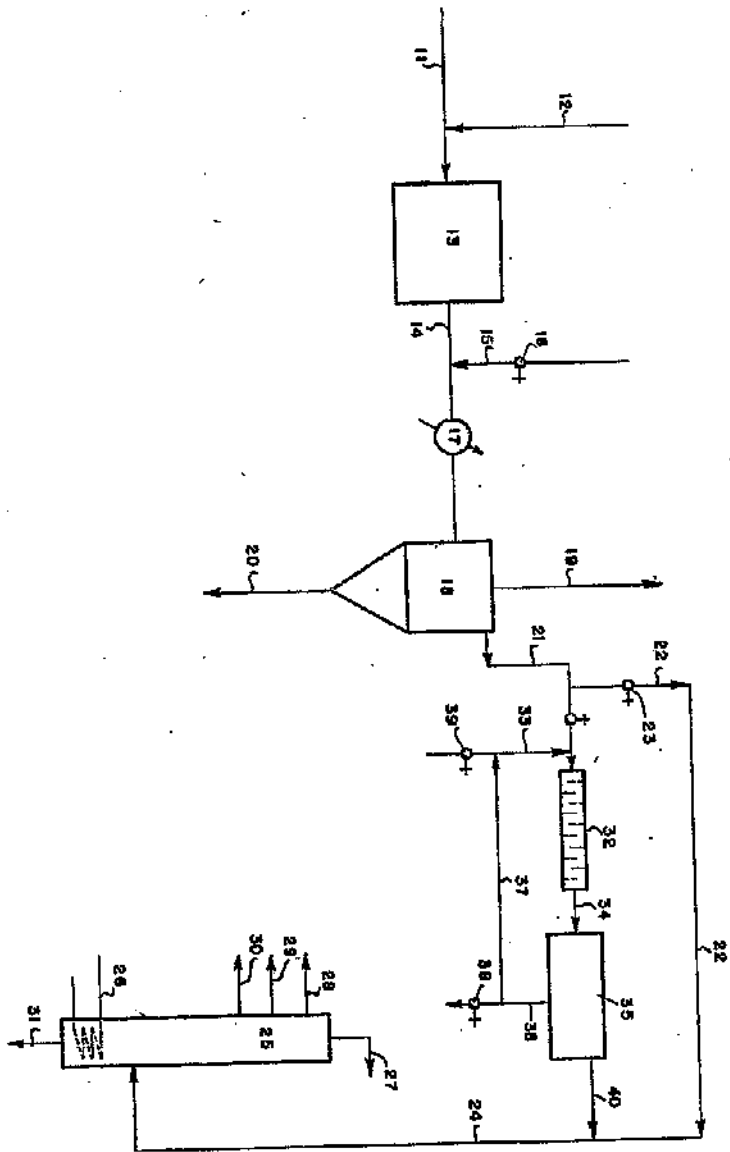
Par procuration :

SIMONNOT, RINUY, BLUNDELL & POINT.

N° 971154

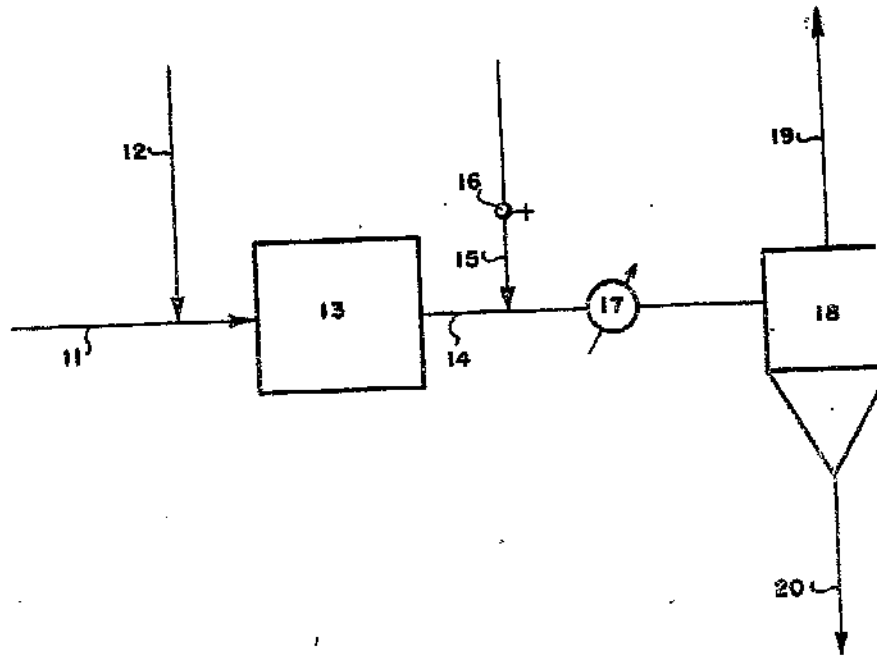
Société dite :  
Standard Oil Development Company

Pt. unique



N° 971.154

Société dite  
Standard Oil Developm



ociété dite:

Pi. unique

Development Company

