

Direction Générale du Commerce
SERVICE
DIRECTION
PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
No 4110.397



BREVET D'INVENTION

Le Ministre des Affaires Économiques,

Vu la loi du 24 mai 1854;

Vu la convention d'union pour la protection de la propriété industrielle;

Vu le procès-verbal dressé le 25 janvier 1941 à 12 h. 55.

au Greffe du Gouvernement provincial du Brabant;

ARRÊTE

Article 1. — Il est délivré à Berkachemie Aktiengesellschaft,
à Oberhausen-Kolten (Allemagne)
rep. par l'Office Kolbpatrich, H. & C. Plucker succrs., à
Bruxelles,

un brevet d'invention pour : Procédé pour fabriquer des
dérivés oxygénés purs d'hydrocarbures aliphatiques,
notamment pour la production d'acides gras
et d'alcools

faisant l'objet d'une première demande de brevet qu'elle a déclaré avoir déposée
en Allemagne le 27 janvier 1940.

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 22 février 1941.

Au nom du Ministre et par délégation :
Le Directeur Général du Commerce,

Cy. Capal

ROYAUME DE BELGIQUE

MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

BREVET d'invention n° 440397

DEMANDE DÉPOSÉE, le 25. I. 1941

BREVET ACCORDÉ par arrêté ministériel du 28. II. 1941

LV.

MÉMOIRE DESCRIPTIF

DÉPOSÉ A L'APPUI D'UNE DEMANDE

DE

BREVET D'INVENTION

FORMÉE PAR

MINISTÈRE DES AFFAIRES
ÉCONOMIQUES

10 FEV 1941

BREVETS

La Société dite: RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

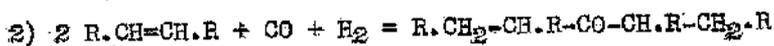
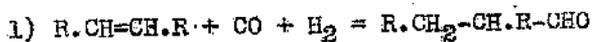
pour :

Procédé pour fabriquer des dérivés oxygénés purs d'hydrocarbures aliphatiques, notamment pour la production d'acides gras et d'alcools.

Demande de brevet allemand en sa faveur du 27 janvier 1940.

On a proposé de faire réagir catalytiquement des hydrocarbures non saturés, notamment des oléfines ou mélanges d'oléfines, avec des mélanges gazeux contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, par exemple avec le gaz à l'eau, à des pressions effectives de plus de 50 atmosphères, avantageusement de 50 à 150 atmosphères, et à des températures inférieures à 200°C., avantageusement comprises entre 50 et 200°C.

En vertu des équations:



dans lesquelles R désigne un atome d'hydrogène ou un radical

2.-

de composé organique quelconque, il se forme des aldéhydes et des cétones. Elles contiennent dans la molécule au moins un atome de carbone de plus que l'oléfine employée pour la conversion. Par oxydation on peut transformer facilement ces composés en acides gras, tandis que par une réduction modérée, qui en cas de présence d'un excédent d'hydrogène peut éventuellement être opérée en même temps que la fixation du gaz à l'eau, on forme les alcools correspondants. Quand on sépare de ces alcools une molécule d'eau, on obtient des oléfines contenant un atome de carbone de plus que les oléfines de départ mises en oeuvre.

Quand on traite de cette manière des mélanges d'oléfines industriels, comme on en forme par exemple au cours de la dissociation d'hydrocarbures ou de l'hydrogénation d'oxyde de carbone, la préparation à l'état pur de certaines aldéhydes et cétones ou des acides gras et alcools correspondants présente de notables difficultés. Les mélanges d'oléfines précités contiennent toujours une grande série d'oléfines différentes qui, lors de la fixation catalytique du gaz à l'eau fournissent non seulement un mélange des aldéhydes et cétones correspondantes, mais encore de nombreux autres composés oxygénés dus à des réactions secondaires. La transformation du produit brut obtenu en composés distincts purs s'en trouve rendue extrêmement difficile et, dans la plupart des cas, est absolument irréalisable industriellement.

On peut obvier à ces difficultés en employant comme matière de départ des oléfines distinctes pures. Dans ce cas il se forme des produits finals en substance bien définis dont la séparation d'avec les produits de départ non convertis peut être opérée sans aucune difficulté.

Toutefois, cette façon d'opérer n'est guère viable car on ne peut pas produire d'oléfines pures au moyen de mé-

langes d'hydrocarbures non-saturés obtenus dans l'industrie. Dans ces mélanges, des oléfines de grosseurs de molécule différentes sont mélangées avec de nombreux hydrocarbures saturés. Déjà la séparation des oléfines d'avec les paraffines présentes en même temps qu'elles est extrêmement difficile. On a proposé à cet effet l'emploi de solvants sélectifs (par exemple d'anhydride sulfureux liquide), mais on n'a guère réussi à produire par ce moyen une séparation économique et parfaite entre les oléfines et les paraffines. Mais même à partir d'un mélange d'oléfinas exempt de paraffines, disponible le cas échéant, on n'a point réussi jusqu'ici à préparer à l'état pur, par un moyen industriel simple, certaines oléfines comme par exemple l'oléfine en C_8 ou l'oléfine en C_{10} . Il est vrai qu'à l'aide d'acides forts comme par exemple l'acide sulfurique, on peut produire une séparation approximative entre les oléfines primaires ou secondaires d'une part et les oléfines tertiaires d'autre part. Toutefois ce moyen ne suffit pas pour obtenir par les équations de conversion précitées des produits finals purs.

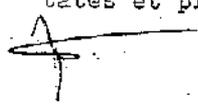
Or on a trouvé que malgré les difficultés susmentionnées se présentant lors de la fixation du gaz à l'eau sur les mélanges d'hydrocarbures non-saturés, notamment oléfiniques, on peut aboutir de manière tout à fait surprenante à des dérivés oxygénés purs d'hydrocarbures aliphatiques en divisant préalablement en fractions distinctes, convenablement délimitées, les mélanges d'hydrocarbures qu'on doit employer comme matière de départ. Suivant l'invention, on opère le fractionnement préliminaire des mélanges d'hydrocarbures à traiter, bouillant en substance entre 150 et 350°C., en tenant compte des produits finals auxquels on s'attend. A cet effet on tire parti du fait que les mélanges d'hydrocarbures oléfiniques employés comme matière de départ ont une température d'ébullition moins élevée que les composés oxygénés qui en résultent



par fixation de gaz à l'eau.

Ces écarts de température d'ébullition se manifestant entre les oléfines et les oxodérivés contenant au moins un atome de carbone de plus sont assez importants. Par exemple, dans les limites des oléfines en C_6 et des oxodérivés en C_7 ils sont d'environ 100 à 120°C. à la pression atmosphérique. Avec l'oléfine en C_{12} et les oxodérivés en C_{13} on observe, à une pression de distillation de 22 mm de mercure, une différence d'environ 50°C., tandis qu'entre les oléfines en C_{17} et les oxodérivés en C_{18} il se manifeste encore sous 5 mm de mercure une différence de températures d'ébullition d'environ 25°C.

Suivant l'invention, en tirant parti de ce rapport de températures d'ébullition, on peut diviser le mélange d'hydrocarbures oléfiniques à traiter en fractions distinctes, de telle manière que l'oléfine à température d'ébullition maximum, contenue dans chacune de ces fractions, ait une température d'ébullition moindre que l'oxodérivé résultant de l'oléfine à température d'ébullition minimum, présente en même temps. Le mélange réactif produit par fixation de gaz à l'eau peut ensuite être divisé facilement, au cours de la distillation, en trois fractions bien séparées les unes des autres par des écarts de température d'ébullition suffisants. Dans la fraction à température d'ébullition maximum sont contenus les hydrocarbures non convertis (C_n), la fraction suivante comprend les aldéhydes produites selon la première équation de conversion indiquée au début de la description ou les alcools résultant de ces aldéhydes par fixation d'hydrogène (C_{n+1}), tandis que le résidu de la distillation contient les cétones (C_{2n+1}) produites en vertu de la seconde équation et les produits de réaction supérieurs (par exemple des acétates et produits analogues).



On décrira ci-après plus en détail l'exécution du nouveau procédé appliqué au traitement d'une fraction d'huile lourde bouillant entre 165 et 330°C, qui peut être de provenance synthétique ou naturelle.

Avant la fixation du gaz à l'eau on divise le mélange d'hydrocarbures oléfiniques de départ en quatre fractions distinctes ayant les limites de température d'ébullition suivantes:

- 1ère fraction 165 à 230°C . . . oléfines en C₁₀ à C₁₂
- 2e. fraction 230 à 255°C . . . oléfines en C₁₃ à C₁₄
- 3e. fraction 255 à 295°C . . . oléfines en C₁₅ à C₁₆
- 4e. fraction 295 à 330°C . . . oléfines en C₁₇ à C₁₉

Par fixation catalytique de gaz à l'eau on produit au moyen de ces mélanges d'hydrocarbures des exocomposés ayant les grosseurs de molécule suivantes:

- la 1ère fraction fournit des oxodérivés en C₁₁ à C₁₃,
- la 2e. fraction fournit des oxodérivés en C₁₄ à C₁₅,
- la 3e. fraction fournit des oxodérivés en C₁₆ à C₁₇,
- la 4e. fraction fournit des oxodérivés en C₁₈ à C₂₀.

Ces exocomposés bouillent chacun dans des gammes de température qui se situent loin au-dessus des limites de température correspondantes des fractions oléfiniques correspondantes. Lors du traitement des produits de réaction obtenus, qu'on opère après séparation du catalyseur employé et, avantageusement, après réduction subséquente des aldéhydes en alcools par distillation fractionnée dans le vide, les hydrocarbures présents et les oxycomposés obtenus ne peuvent plus se superposer au point de vue de la technique du fractionnement, de sorte que les aldéhydes ou les alcools sont récoltés à l'état pur.

Les aldéhydes ou alcools produits sont transformés facilement par oxydation en acides gras en employant des

moyens connus en soi. Comme les oléfines de départ peuvent être divisées de manière très poussée, en allant le cas échéant jusqu'aux grosseurs de molécule distinctes, on peut ainsi produire des alcools, aldéhydes et acides gras absolument déterminés. Pour les applications industrielles (par exemple la fabrication d'agents de lavage) il suffit en général de pousser le fractionnement jusqu'à trois grosseurs de molécule près. Les hydrocarbures restant après le traitement des produits de fixation du gaz à l'eau peuvent être réintroduits dans le cycle du procédé.

Les acides gras produits de la manière précitée satisfont au point de vue de leur pureté à toutes les conditions exigées des matières de départ pour l'industrie des savons et des agents de lavage. Ils peuvent aussi être utilisés à certaines fins de la fabrication d'aliments. Les alcools correspondants conviennent très bien comme solvants ou pour les fins de la fabrication de résines synthétiques.

Comme matière de départ pour le présent procédé on peut employer tous les mélanges d'hydrocarbures non-saturés de provenance naturelle ou synthétique, par exemple des fractions de la dissociation thermique ou catalytique des hydrocarbures ou de l'hydrogénation sous pression. Convient particulièrement bien à cet effet les produits de synthèse de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone, étant donné leur degré de pureté élevé.

En dehors de la fabrication d'acides gras et alcools intéressants, le mode opératoire décrit ci-dessus peut aussi être employé pour la production d'oléfines pures. Dans ce cas, on fabrique d'abord les alcools distincts correspondants, pour les transformer ensuite en oléfines, par exemple à l'aide d'acide phosphorique avec séparation d'eau. Comme le montre l'expérience, les alcools se laissent séparer les



440397

N.-

uns des autres avec une netteté toute particulière, de sorte qu'on peut ainsi isoler parfaitement même des oléfines isomères à températures d'ébullition très rapprochées. Etant donné que le gaz à l'eau se fixe surtout sur la chaîne latérale, des oléfines ramifiées, présentant une valeur spéciale pour de nombreuses applications, deviennent ainsi facilement disponibles.

Au cours de la séparation des fractions en C_4 , dans l'éventualité de la présence d'oléfines en C_4 , savoir de l'isobutylène (isobutène, point d'ébullition $-6^{\circ}C$.) du butylène asymétrique (butène -1, point d'ébullition $-5^{\circ}C$) et du butylène symétrique (butène -2, point d'ébullition $+1^{\circ}C$), on ne peut pas séparer l'un de l'autre par distillation les deux premières oléfines citées. Lorsqu'on transforme le mélange d'oléfines en C_4 , par fixation de gaz à l'eau et réduction subséquente, en alcools en C_5 correspondants, on obtient à partir de l'isobutylène un alcool isoamylique (point d'ébullition $130^{\circ}C$) ou un alcool amylique secondaire (méthylisopropylcarbinol) (point d'ébullition $113^{\circ}C$), tandis que le butylène asymétrique (butène -1) fournit de l'alcool amylique primaire normal (point d'ébullition $138^{\circ}C$). On peut séparer facilement les uns des autres ces alcools en C_5 . Par séparation d'eau ils fournissent les oléfines en C_5 pures correspondantes.

RE V E N D I C A T I O N S.

1.- Procédé pour produire des dérivés oxygénés purs (oxocomposés) d'hydrocarbures aliphatiques, notamment des aldéhydes, alcools, acides gras et cétones, par fixation catalytique d'oxyde de carbone et d'hydrogène sur des mélanges d'hydrocarbures non-saturés, notamment oléfiniques, caractérisés en ce qu'avant la fixation d'oxyde de carbone et d'hy-

440397

8.-

drogène on divise les mélanges d'hydrocarbures à traiter en fractions distinctes dont les constituants à température d'ébullition maximum bouillent à une température moins élevée que les produits de réaction résultant des parties à température d'ébullition minimum de la même fraction.

8.- Procédé pour fabriquer des dérivés oxygénés purs d'hydrocarbures aliphatiques, notamment pour la fabrication d'acides gras et d'alcools, en substance comme c'est décrit ci-dessus.

Bruxelles, le 25 janvier 1941

P.Pon.de la Sté dite: RUHRCHEMIE A.G.

OFFICE KIRKPATRICK

H. & C. PLUCKER SUCCrs.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'H. & C. Plucker', written over a horizontal line.

440 397

440 397

4

104 07

BREVETS D'INVENTION - DESSINS ET MODELES INDUSTRIELS - MARQUES DE FABRIQUE

OFFICE KIRKPATRICK

FONDÉ EN 1860

CONSEILS EN PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

1, AVENUE DE LA TOISON D'OR, BRUXELLES

DIRECTION GÉNÉRALE
DU COMMERCE
26-VII-1941
ALGEMEENE DIRECTIE
VAN DEN HANDEL

Ref.Br. 4741

Le 24 Juillet 1941

2°
4052/1439

Monsieur Le Directeur-Général,

Nous référant à La demande de brevet introduite le 25 Janvier 1941 par notre commettante la Société dite: RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT pour: "Procédé pour fabriquer des dérivés oxygénés purs d'hydrocarbures aliphatiques, notamment pour la production d'acides gras et d'alcools", nous avons l'honneur de vous signaler que le mot "maximum" devrait être remplacé par le mot "minimum" à la page 4, ligne 24, du mémoire descriptif.

Il nous serait agréable de recevoir un accusé de réception de notre lettre et d'être informés que, conformément à l'usage établi, elle sera annexée au dossier du brevet à toutes fins utiles. Nous autorisons l'Administration à joindre une copie de la présente lettre rectificative à toute copie du brevet qu'elle délivrera.

Avec nos remerciements anticipés, veuillez agréer, Monsieur le Directeur-Général, l'assurance de notre très haute considération.

LP/MF.

OFFICE KIRKPATRICK
H. & C. PLUCKER Succrs.

à Monsieur le Directeur-Général,
Service de la Propriété Industrielle,
Ministère des Affaires Economiques,
19, Rue de la Loi, à Bruxelles.

*Lettre lancée le 28 juillet 1941 au dossier du brevet
Lab n. 440 397 - CEFAC*