



ROYAUME DE BELGIQUE

MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

BREVET d'invention n° 452595

DEMANDE DÉPOSÉE, le 6 X 1943  
BREVET ACCORDÉ par arrêté ministériel du 30 XI 1943

HN.

MÉMOIRE DESCRIPTIF

B. 546/587

DÉPOSÉ A L'APPUI D'UNE DEMANDE

DE

BREVET D'INVENTION

FORMÉE PAR

La Société dite: RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

P O U R :

procédé d'oxydation de paraffines synthétiques.

Demandes de brevets allemands en sa faveur du 9 décembre 1940 et du 8 septembre 1941.

La paraffine brute, telle qu'obtenue dans le traitement des pétroles ou dans la distillation du goudron de lignite, se laisse transformer d'une manière relativement facile, à l'aide de gaz nitreux, en composés oxygénés constitués dans une forte proportion d'acides gras. On a utilisé à cet effet, par exemple, des mélanges gazeux renfermant 90% de  $\text{NO}_2$  et 10% de  $\text{NO}$ , la température du traitement étant située environ entre 90 à 100°C. Cependant, les oxydations de ce genre peuvent être exécutées aussi au moyen de gaz renfermant beaucoup moins de  $\text{NO}_2$ , par exemple, au moyen de gaz de combustion ammoniacaux, contenant environ 10 à 12% en volume de  $\text{NO}_2$ . Dans ces cas il faut travailler à des températures plus élevées, par exemple à 140°C. Cependant, les produits finaux formés renferment toujours des quantités relativement élevées de constituants secondaires indésirables, comme, par exemple, des oxyacides et des composés nitrés. Dans le cas d'une oxydation complète on constate aussi la formation de diacides carboniques.

Une oxydation au moyen de gaz nitreux peut être exécutée aussi avec les paraffines synthétiques formées par hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone. Similairement au cas des paraffines naturelles il se produit, ici également, une estérification d'une importance indésirable et une nitration assez considérable. Par exemple, lorsqu'on oxyde une paraffine dure bouillant au-dessus de 450°, qui avait un point de solidification de 95°C, avec un gaz renfermant environ 22% en volume de  $\text{NO}_2$ , pendant 6 heures, à 115°C, on obtient une masse de couleur rose qui ne perd pas son odeur de gaz nitreux, même après un lavage intense à l'eau chaude. L'indice de neutralisation se monte à 9,8 et l'indice de saponification à 45,5, ce qui montre clairement la teneur élevée en esters simultanément formés.

Les changements de la température de réaction et de la concentration en bioxyde d'azote ou l'oxyde azotique ou en oxydes de l'azote, ne changent pas essentiellement la marche de la réaction. Une forte estérification et une nitration relativement importante sont toujours inévitables. Dans le cas d'une oxydation de paraffines exécutée seulement au moyen de gaz nitreux il est par conséquent nécessaire d'appliquer dans tous les cas encore des opérations de traitement laborieuses pour obtenir les acides gras purs.

Il a été trouvé suivant la présente invention que ces défauts sont supprimés lorsque l'oxydation est exécutée à l'aide de gaz nitreux en présence d'acide sulfurique concentré ( $d_{20} = 1,84$ ) ou de sulfate de nitrosyle ou acide nitrosulfurique. Par ce moyen le rendement peut être fortement augmenté et l'estérification

MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES  
16 OCT 1943  
BREVETS

considérablement diminuée. On obtient par conséquent des produits finals beaucoup plus précieux qui n'exigent aucun traitement pour la séparation des constituants secondaires indésirables, tels que, par exemple, les esters, les oxyacides etc. La formation de composés azotés est presque entièrement évitée dans le cas d'addition d'acide sulfurique ou de sulfate acide de nitrosyle. Lorsqu'on utilise au lieu d'acide sulfurique un sulfate acide de nitrosyle de concentration correspondante, tel qu'on peut l'obtenir facilement par l'introduction de gaz nitreux dans de l'acide sulfurique, on obtient des produits de réaction d'une couleur particulièrement claire. Il ne se produit non plus aucun noircissement temporaire de la masse de réaction, tel qu'on le rencontre parfois dans le cas d'emploi d'acide sulfurique concentré.

Après l'achèvement de la réaction les gaz à teneur de  $\text{NO}_2$  mis en procédé renferment des quantités correspondantes d'oxyde azotique ou bioxyde d'azote ( $\text{NO}$ ). Ils sont oxydés au moyen d'oxygène pur et sont renvoyés en cycle fermé dans le procédé, par l'entremise catalytique des oxydes de l'azote l'oxydation des paraffines est exécutée ainsi au moyen d'oxygène.

Outre la suppression de la formation d'esters et d'oxyacides, respectivement la suppression de la nitration, les avantages de l'emploi simultané de l'acide sulfurique ou du sulfate acide de nitrosyle résident en ce que le rendement de l'oxydation est considérablement plus élevé et que les paraffines non attaquées, c'est-à-dire les portions non saponifiables, peuvent être facilement séparées. Par une oxydation répétée on peut obtenir des masses constituées pratiquement presque exclusivement d'acides gras.

On a trouvé en outre suivant la présente invention qu'on peut étendre l'oxydation au moyen de sulfate acide de nitrosyle et au moyen de gaz renfermant des oxydes de l'azote et de l'oxygène aussi aux hydrocarbures à poids moléculaires relativement peu élevés, jusqu'à une grandeur de molécule d'environ  $\text{C}_{10}$ , lorsqu'on procède avant cette oxydation à des additions en peroxydes de nature inorganiques respectivement organique, ou en combinaisons alcoylmétalliques ou arylmétalliques. Avec les paraffines à poids moléculaire relativement élevé les additions de ce genre produisent une augmentation essentielle du degré d'oxydation, aussi bien que du rendement de l'oxydation, sans formation de produits secondaires indésirables en une quantité importante. Pour les hydrocarbures à poids moléculaire relativement peu élevés l'augmentation du rendement est particulièrement remarquable.

Les peroxydes respectivement les combinaisons métalliques mentionnés peuvent être incorporés avant le commencement de la réaction dans le produit de réaction fondu, de préférence en ayant soin que la répartition soit aussi fine et homogène que possible. Ensuite on introduit dans la masse un mélange d'oxydes de l'azote et d'air ou d'oxygène, en ajoutant simultanément, goutte à goutte, de l'acide sulfurique concentré ou du sulfate acide de nitrosyle. Les véhicules ou substances transmettrices d'oxygène peuvent être ajoutés cependant aussi au mélange fondu de sulfate acide de nitrosyle et de paraffine, ou aussi à l'acide sulfurique employé.

Comme peroxydes inorganiques conviennent, par exemple, l'anhydride sélénieux, le bioxyde de plomb, le bioxyde de baryum, le peroxyde d'antimoine et des combinaisons semblables de métaux avec l'oxygène. Parmi les peroxydes organiques le peroxyde de benzoyle est particulièrement efficace.

Au lieu des peroxydes métalliques tout formés on peut utiliser aussi certains composés métalliques qui fournissent des peroxydes, ou des combinaisons de métaux avec l'oxygène à action semblable, lorsqu'on y fait passer des gaz oxygénés. Parmi les composés de ce genre convient, par exemple, tout particulièrement bien le plomb tétraéthyle. A sa place on peut aussi employer d'autres combinaisons de métaux lourds avec des alcoyles ou avec des aryles, pour autant que ces métaux forment facilement des peroxydes.

Dans le cas de la présence de peroxydes ou de combinaisons organométalliques formant des peroxydes métalliques on peut transformer, aussi dans l'oxydation des paraffines à poids moléculaire peu élevé, déjà en une seule phase de travail, beaucoup plus que 50% de la matière brute en acide gras. Les pertes par la formation d'anhydride carbonique sont très faibles. La portion d'hydrocarbures non oxydés peut être facilement éliminée du mélange de réaction par extraction ou par distillation. On peut la ramener sans hésitation dans le cycle des opérations, de sorte que les hydrocarbures paraffiniques ou saturés soumis au traitement sont oxydables pratiquement sans reste.

Pour l'oxydation conviennent seulement les hydrocarbures purement paraffiniques. Dans le cas où la matière brute contient des quantités relativement importantes d'hydrocarbures non saturés il faut le cas échéant appliquer une hydrogénation préliminaire.

Un avantage particulier de la nouvelle méthode opératoire réside en ce qu'on peut ajouter les peroxydes ou les combinaisons métalliques véhiculeurs ou transmetteurs d'oxygène seulement en faible quantité, parce que, par suite de la reformation de peroxydes, ils conviennent pour la fixation additive continue de l'oxygène.

Il est déjà connu qu'on peut oxyder des composés organiques et avant tout les oléfines, en employant des peroxydes métalliques, particulièrement à l'aide d'anhydride sélénieux. Dans ce cas il fallait ajouter toujours des quantités relativement grandes de ces peroxydes, parce que l'oxydation était produite seulement par l'oxygène du peroxyde. De ce mode de travail on ne pouvait pas conclure que des peroxydes de ce genre agissent dans l'oxydation des paraffines comme véhiculaires ou transmetteurs immédiats de l'oxygène, de sorte qu'on peut travailler avec succès déjà avec de faibles quantités de ces substances. Il est connu en outre que dans l'oxydation des hydrocarbures par l'air le plomb tétraéthyle exerce une action entravante, alors que dans l'oxydation au moyen de gaz renfermant des constituants nitreux en présence de sulfate acide de nitrolyse il possède une activité accélératrice. Le procédé est expliqué dans ce qui suit d'une façon plus détaillée à l'aide d'exemples d'exécution.

#### EXEMPLE I

On introduit 400 gr. de paraffine dure d'un point de solidification situé à 95°C, dans 100 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré (1,84) et on chauffe le mélange à 115°C. Puis on introduit, en agitant énergiquement, durant 6 heures, 60 l. par heure de gaz nitreux renfermant 22% en volume de NO<sub>2</sub>. Après l'achèvement de la réaction on lave la masse à l'eau chaude. Il reste un produit blanc jaunâtre ne possédant qu'une très faible odeur nitreuse. Le point de solidification du produit de réaction obtenu est situé à 90°C, son indice de neutralisation est de 27,8 et son indice de saponification de 31,6. L'oxydation va beaucoup plus loin que sans addition d'acide sulfurique et l'égalité approximative de l'indice de neutralisation et de l'indice d'acidité fait reconnaître qu'il n'y a pas eu formation d'esters.

EXEMPLE 2.

On remue avec 100 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré (1,84), ayant absorbé 16 gr. de NO<sub>2</sub>, 400 gr de paraffine dure d'un point de solidification situé à 85°C, pendant 6 heures à 115°C en introduisant par heure 60 l de gaz renfermant 22% de NO<sub>2</sub>. Après lavage à l'eau chaude il reste 364 gr d'une masse de couleur faiblement jaune qui n'a plus l'odeur nitreuse. Le point de solidification du produit final est situé à 87°C, alors que son indice de neutralisation est de 52 et son indice de saponification de 68,5.

Lorsqu'on augmente la teneur en constituants nitreux à 29 gr de NO<sub>2</sub> par 100 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré, on obtient, moyennant un mode opératoire qui est autrement le même, un produit final dont l'indice de neutralisation est de 57 et l'indice de saponification de 74. Le gaz final venant de l'oxydation renferme presque exclusivement du NO et après une oxydation correspondante il peut être renvoyé directement dans le cycle opératoire.

Si l'on soumet 400 gr des produits d'oxydation ainsi obtenus à une seconde oxydation dans les mêmes conditions de travail on obtient 375 gr d'un produit presque blanc, inodore, qui ne renferme plus de constituants non saponifiables et présente un point de solidification situé à 82°C. L'indice de neutralisation est de 94,8 alors que l'indice de saponification est de 111.

EXEMPLE 3.

400 gr de paraffine en tablettes, d'un point de solidification de 50°C, sont remués à 125°C en y ajoutant 100 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré (1,84) auquel on a fait absorber en tout 29 gr de NO<sub>2</sub>, et sont oxydés pendant 6 heures au moyen de 60 litres par heure d'un gaz nitreux, dont la teneur en NO<sub>2</sub> se monte à 22%. Après le lavage du produit de réaction on obtient 373 gr d'une masse solide, de couleur faiblement jaune, presque inodore, dont le point de solidification est situé à 48°C, alors que l'indice de neutralisation est de 50,3 et l'indice de saponification de 57,8. Lorsqu'on sépare de ce produit les constituants non saponifiables à l'aide de l'essive de soude, on obtient finalement 198 gr d'acides gras d'un indice de neutralisation de 98,9 et d'un indice de saponification de 99,7, alors que le point de solidification est situé à 49°C. Cette masse convient d'excellente manière comme émulsionnant. Les portions éliminées non saponifiables peuvent également être encore oxydées par un nouveau traitement à l'acide sulfurique et aux gaz nitreux.

EXEMPLE 4

Un mélange de 100 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré (1,84) et de 400 gr de paraffine dure, d'un point d'ébullition situé au-dessus de 450°C, est traité à 115°C, avec 120 l par heure de gaz renfermant des substances nitreuses, dont la teneur en NO<sub>2</sub> est de 11%. Après un temps de traitement de 6 heures on obtient, malgré la diminution de la concentration en NO<sub>2</sub> de 50% par rapport à l'exemple 2, avec le même rendement, une masse de couleur faiblement jaune qui n'a plus d'odeur nitreuse et dont l'indice de neutralisation est de 55 et l'indice de saponification de 68,7.

EXEMPLE 5

On emploie comme matière de départ une fraction hydrogénée d'huile Diesel provenant de l'hydrogénation catalytique du charbon à haute pression et dont les limites d'ébullition sont situées entre 279 et 293°C (50% = 287°C). Elle est constituée essentiellement d'hydrocarbures à C<sub>16</sub>. A 400 gr de ce mélange

d'hydrocarbures on mélange 100 cm<sup>3</sup> de sulfate acide de nitrosyle renfermant 10% de NO et possédant un poids spécifique de 1,89, ainsi que 2 gr d'anhydride sélénieux (SeO<sub>2</sub>). ensuite on fait passer à travers la masse chauffée à 119 jusqu'à 121°C, en ajoutant énergiquement pendant 8 heures, 30 litres par heure de bioxyde d'azote (NO) mélangés à 45 litres d'oxygène. La réaction se passe d'une manière aisée et uniforme et on obtient en tout 378 gr d'un produit d'oxydation (rendement de 94,5%) d'un indice de neutralisation de 134 et d'un indice de saponification de 164.

Lorsqu'on traite la même matière de départ, aux mêmes conditions de réaction, sans ajouter de l'anhydride sélénieux, on obtient avec un rendement de 86,7%, seulement 335 gr de produit final d'un indice de neutralisation de 84,2 et d'un indice de saponification de 107,0.

#### EXEMPLE 6

Comme matière de départ on emploie une fraction d'huile Diesel, bouillant entre 206 et 228°C, provenant de l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone qui fut préalablement hydrogénée et qui consiste essentiellement d'hydrocarbures paraffiniques à C<sub>18</sub>. De cette fraction on mélange 400 gr avec 100 cm<sup>3</sup> de sulfate acide de nitrosyle (10% de NO; poids spécifiques 1,89) et avec 20 gr de bioxyde de plomb. ensuite on y introduit pendant 8 heures et par heure un mélange de 30 litres de bioxyde d'azote (NO) et de 45 litres d'oxygène, tout en maintenant la masse de réaction à 119 jusqu'à 121°C. On obtient 376 gr d'un produit final (rendement de 94,1%) d'un indice de neutralisation de 111,3 alors que l'indice de saponification est de 122,7.

Sans l'addition du bioxyde de plomb on obtient, dans les mêmes conditions de réaction, seulement 364 gr de produit final (rendement de 91%) d'un indice de neutralisation de 79,5 et d'un indice de saponification de 100,2.

On voit donc aisément que par l'addition de peroxydes métalliques le rendement est considérablement augmenté. L'emploi de l'anhydride sélénieux est particulièrement avantageux. A côté d'une augmentation du rendement de plus de 10% on obtient dans ce cas des indices de neutralisation qui sont d'environ 60 à 70% supérieurs à ceux obtenus avec du sulfate acide de nitrosyle exempt de peroxyde métallique.

Un avantage particulier du procédé d'oxydation décrit ci-dessus réside en ce qu'on obtient, sans pertes relativement importantes en substances, des hauts rendements d'oxydation déjà en une seule phase de travail. Les produits formés sont exempts dans une forte mesure d'aldéhydes et d'oxyacides. La formation d'esters reste dans des limites très étroites, comme le prouvent directement les indices de neutralisation et de saponification trouvés.

Le mode opératoire décrit, faisant l'objet de la présente invention, est destiné principalement à l'oxydation des paraffines renfermant plus que 16 atomes de carbone.

#### R E V E N D I C A T I O N S

1. - Procédé d'oxydation de paraffines synthétiques renfermant plus qu'environ 16 atomes de carbone, en particulier des paraffines dures à point de fusion élevé provenant de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone, caractérisé en ce que les paraffines de cette espèce sont traitées au moyen de gaz nitreux en présence d'acide sulfurique ou de sulfate acide de nitrosyle.



2.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que les gaz nitreux sont conduits en cycle fermé et qu'après achèvement de la période d'oxydation ils sont réoxydés d'une manière continue au moyen d'oxygène aussi pur que possible.

3.- Procédé d'oxydation d'hydrocarbures paraffiniques de provenance quelconque, par exemple de la paraffine de pétrole, de la paraffine de lignite, ou de la paraffine synthétique, dont la grandeur de la molécule est au-dessus de C<sub>10</sub>, à l'aide de sulfate acide de nitrosyle et de gaz renfermant des oxydes de l'azote, suivant les revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'avant l'oxydation on ajoute des peroxydes cédant facilement de l'oxygène, ou des composés qui sont transformables en peroxydes cédant facilement de l'oxygène.

4.- Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce qu'on emploie en qualité de composés cédant de l'oxygène des peroxydes métalliques, particulièrement l'anhydride sélénieux, le bioxyde de plomb, le peroxyde d'antimoine ou le bioxyde de baryum.

5.- Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce qu'on emploie des peroxydes organiques, particulièrement du peroxyde de benzoyle.

6.- Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce qu'on emploie en qualité de composés véhiculeurs ou transmetteurs d'oxygène des combinaisons alcoylmétalliques ou arylmétalliques qui sont facilement transformables en peroxydes métalliques, particulièrement du plomb tétraéthyle ou des combinaisons semblables de métaux avec des carbures d'hydrogène.

7.- Procédé suivant les revendications 3 à 6, caractérisé en ce que les portions non saponifiables, restant après l'oxydation et la séparation des acides gras, sont ajoutées, au fur et à mesure de leur obtention, à la matière de départ que l'on soumet au traitement.

8.- Procédé d'oxydation de paraffines synthétiques, en substance comme décrit ci-dessus avec référence aux exemples cités.

9.- Les produits obtenus par le procédé suivant les revendications précédentes.

Bruxelles, le 6 octobre 1943  
P. Fon. de la Soc. dite: EUPROCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT  
OFFICE KIRKPATRICK - H. & C. PLUCKER Succrs.

