

Procédé pour l'extraction sélective de composés oxygénés à partir de produits primaires de l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 12 août 1948, à 14^h 19^m, à Paris.

Délivré le 26 mars 1952. — Publié le 11 juin 1952.

(Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7, de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.)

On sait que dans l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone on obtient, en dehors des hydrocarbures, des composés contenant de l'oxygène, tels que des alcools, des aldéhydes, des acides carboxyliques, des esters, des cétones, des acétals. En utilisant comme catalyseur du fer, des composés oxygénés de ce genre prennent naissance en quantités particulièrement importantes. Même par d'autres procédés chimiques, par exemple par fixation de gaz à l'eau sur un hydrocarbure non saturé ou par l'oxydation à la paraffine, on obtient des mélanges de composés oxygénés et d'hydrocarbures. Même des mélanges d'hydrocarbures d'autres provenances contiennent parfois des volumes considérables de composés contenant de l'oxygène.

Dans de nombreux cas on désire réaliser la séparation des composés contenant de l'oxygène. Ils représentent souvent des sous-produits de grande valeur qu'on ne sépare qu'au prix d'une dépense élevée. Dans d'autres cas, les mélanges d'hydrocarbures considérés en particulier les produits de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone ne peuvent pas être traités ultérieurement si les composants oxygénés ne sont pas préalablement éliminés.

On a déjà proposé de convertir ou d'éliminer les composés contenant de l'oxygène par des procédés catalytiques, pour éviter que ces composés ne puissent nuire à l'emploi ultérieur envisagé pour l'hydrocarbure présent dans le mélange. Par ce procédé, il n'est pas possible d'extraire les composés de valeur élevée contenant de l'oxygène ce qui signifie une perte sensible en cas d'une teneur considérable en composés oxygénés. On a également tenté de réaliser une adsorption sélective des composés oxygénés à l'aide d'acide silicique activé, d'oxyde d'aluminium ou d'autres matières adsorbantes. Cependant, de tels procédés n'ont rencontré aucun succès pratique jus-

qu'ici en raison de leur faible rendement.

On a constaté que des composés contenant de l'oxygène peuvent être extraits sélectivement, d'une façon simple et avec un rendement total satisfaisant, à partir de mélanges d'hydrocarbures aliphatiques, et en particulier à partir des produits primaires d'une hydrogénation de l'oxyde de carbone réalisée avec comme catalyseur du fer, si l'on traite de tels mélanges d'hydrocarbures avec des alcools polyvalents liquides dans les conditions d'extraction, des composés aromatiques nitro et amino, ou des composés oxygénés de la série du furane ou encore des composés substitués de ceux-ci.

Comme agent d'extraction dans ce but conviennent, par exemple, le glycol, la glycérine, le nitro-benzène, le furfural, ou leurs dérivés. On peut également utiliser des mélanges réciproques de ces solvants. Les composés mentionnés et leurs dérivés ne présentent qu'une très faible capacité dissolvante pour les hydrocarbures tandis que les composés contenant de l'oxygène sont dissous en quantité suffisante.

Les alcools polyvalents conviennent particulièrement à l'extraction de composés contenant de l'oxygène à partir de mélanges d'hydrocarbures aliphatiques, attendu que les hydrocarbures sont pratiquement totalement insolubles dans ces alcools. A côté des alcools polyvalents purs, on peut également utiliser leurs dérivés, tels que, par exemple, du mono ou di-méthyl-glycol ou triméthylène-glycol comme agents d'extraction.

Pour accroître l'action sélective de l'agent de dissolution conforme à l'invention, il peut être avantageux d'ajouter une faible quantité d'eau qui peut s'élever jusqu'à environ 10 p. 100 de la quantité d'agent dissolvant.

Lorsqu'il s'agit d'extraire de plus grandes quantités de composés à poids moléculaire élevé contenant de l'oxygène à partir de leurs mélanges

avec des hydrocarbures aliphatiques, le pouvoir solvant des alcools polyvalents ne suffit souvent pas. Dans ces cas, il est avantageux d'ajouter à l'alcool polyvalent, par exemple au glycol, utilisé comme agent d'extraction, de faibles quantités d'alcools à faible poids moléculaire, par exemple d'alcool méthylique ou d'alcool éthylique. On élève ainsi considérablement le pouvoir absorbant du glycol pour les composés oxygénés à poids moléculaire élevé. Il est particulièrement avantageux d'ajouter au glycol une fraction, dont le point de fusion se situe entre 50 et 70°C, obtenue par distillation des produits d'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone réalisée avec comme catalyseur du fer ou du cobalt. Cette façon de procéder a l'avantage d'éviter l'emploi de produits étrangers, en dehors des alcools polyvalents, pour l'extraction et le traitement des composés contenant de l'oxygène.

Pour la mise en application pratique du procédé suivant l'invention, on fait couler le mélange d'hydrocarbures contenant de l'oxygène à traiter, par exemple à travers plusieurs tours d'extraction reliées l'une à l'autre en cascade. Pour réaliser un mélange intégral, uniforme et intense, avec l'agent d'extraction, il est avantageux de charger les tours d'extraction avec des distributeurs appropriés de liquide ou bien des corps de remplissage convenables. De cette façon, à partir d'un mélange d'hydrocarbures aliphatiques, ayant un indice OH de 90 à 100 et un indice CO de 8 à 10 ainsi que de faibles quantités d'autres composés contenant de l'oxygène, on peut par un mode de traitement à quatre phases, extraire la totalité des produits contenant de l'oxygène, au point que la dernière phase d'extraction fournit un produit final ayant un indice d'OH et un indice de CO nuls. Pour éliminer les dernières traces des alcools polyvalents, utilisés comme agents d'extraction, et peut-être des alcools à faible poids moléculaire qui s'y trouvent mélangés par exemple d'alcool méthylique, il est avantageux de procéder à la suite à un lavage à l'eau du mélange d'hydrocarbure.

La séparation des composés extraits, contenant de l'oxygène, à partir de l'agent d'extraction, par exemple à partir du glycol utilisé, s'effectue par simple distillation. Dans la mesure où il n'y a pas formation de mélange à point d'ébullition constant (agéotrope) chacun des produits contenant de l'oxygène est séparé immédiatement à un degré de pureté élevé suivant son point d'ébullition. Les composés oxygénés dont le point d'ébullition est supérieur à celui de l'agent d'extraction, par exemple au-dessus du point d'ébullition du glycol, seront avantageusement séparés par distillation sous vide en vue d'éviter des décompositions et des polymérisations.

Exemple 1. — A travers une installation d'extraction à quatre étages, chacun ayant une capacité de 800 cc et rempli avec des anneaux Raschig de 5 mm de diamètre et contenant 700 cc de glycol, on fait passer par heure 200 cc d'un produit primaire de l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone. Le mélange d'hydrocarbure présente un point de début d'ébullition de 60°C environ et un point d'ébullition finissant d'environ 500°C et a été obtenu à la pression atmosphérique ordinaire. Son indice d'OH s'élève à 120.

Le mélange d'hydrocarbures à traiter est introduit dans chaque étage d'extraction à la base à travers un plateau distributeur. En raison de son faible poids spécifique, le mélange monte à l'intérieur de l'étage rempli de glycol vers le haut d'où il est extrait au-dessus du niveau du liquide par un trop-plein pour s'écouler vers l'étage d'extraction suivant. Le mélange d'hydrocarbures s'écoulant du premier étage d'extraction présente encore un indice d'OH de 24. Après le deuxième étage, l'indice est tombé à 15. Le mélange d'hydrocarbures ne présente plus qu'un indice OH d'environ 1 à 2 à la sortie du dernier étage.

Exemple 2. — Une installation d'extraction à deux étages, chacun ayant un volume de 800 cc, est remplie de plaques poreuses frittées. Le premier étage est rempli avec du glycol pur, tandis que le deuxième contient un mélange formé de volumes égaux de glycol et d'alcool méthylique. On fait passer à travers cette installation d'extraction, par heure, 150 cc d'un produit d'hydrogénation de l'oxyde de carbone ayant un indice OH de 90 et un point d'ébullition commençant de 135°C. L'introduction du mélange d'hydrocarbures s'effectue par la partie inférieure de chaque phase d'extraction, la sortie s'effectuant par le haut. Après avoir quitté le deuxième étage d'extraction, le mélange d'hydrocarbures est lavé à l'eau pour en éliminer les résidus de glycol et d'alcool méthylique. Après quoi, le mélange ne présente plus qu'un indice d'OH de 13.

Exemple 3. — Sur une fraction d'hydrocarbures résultant du crackage thermique du pétrole contenant de l'oléfine et ayant un point d'ébullition compris entre 150 et 220°C, on fixe du gaz à l'eau suivant le procédé connu, à une température élevée et sous une pression élevée, en utilisant un catalyseur au cobalt. On transforme ensuite par une hydrogénation les aldéhydes obtenues en alcools correspondants, à l'aide du même catalyseur, en utilisant une température encore plus élevée par fixation d'hydrogène. Le produit final obtenu contenait 35 p. 100 d'alcool, 5 p. 100 d'oléfine et 60 p. 100 d'hydrocarbures saturés.

Pour l'extraction de l'alcool qui a pris nais-

sance on traite le mélange avec l'appareil utilisé dans le premier exemple. Le premier étage d'extraction contient du glycol pur, le deuxième étant rempli d'un mélange composé de deux parties de glycol et d'une partie d'alcool méthylique. Le troisième étage est chargé d'un mélange composé en parties égales de glycol et d'alcool méthylique. Dans le dernier étage d'extraction on travaille avec de l'eau afin d'éliminer les restes de glycol et d'alcool méthylique se trouvant dans le mélange d'hydrocarbures sortant.

De cette façon, on a pu séparer environ 80 p. 100 de l'alcool présent, à partir du mélange introduit et les récupérer à l'état pratiquement pur.

RÉSUMÉ.

La présente invention a pour objet un procédé pour effectuer l'extraction sélective de composés contenant de l'oxygène à partir de leurs mélanges avec des hydrocarbures aliphatiques et, plus spécialement, à partir des produits primaires de l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone effectuée avec comme catalyseur du fer, ce procédé présentant les caractéristiques suivantes

considérées isolément ou en combinaison :

1^o Les mélanges d'hydrocarbures indiqués sont traités avec des alcools polyvalents liquides dans les conditions d'extraction, des composés aromatiques nitro- et amino ou des composés oxygénés de la série du furane ou leurs composés substitués ;

2^o Lorsqu'on emploie des alcools polyvalents on ajoute des alcools à faible poids moléculaire, par exemple de l'alcool méthylique ou de l'alcool éthylique ;

3^o Lorsqu'on utilise de l'alcool polyvalent on ajoute jusqu'à 10 p. 100 d'eau à l'agent d'extraction ;

4^o L'agent d'extraction est dilué avec une fraction dont le point d'ébullition se situe entre 50 et 70°C, qui est séparée des produits réactionnels de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone effectuée à l'aide de catalyseurs constitués par du fer ou du cobalt.

Société dite :

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

G. BRAD DE LOMÉNE, André ARMENGAUD et G. HOUSARD.