

BREVET D'INVENTION

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 1.010.425

Procédé pour l'oxydation des hydrocarbures paraffiniques avec des gaz nitreux en présence d'acide sulfurique contenant des produits nitreux.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 13 août 1948, à 15^h 42^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, d'après le brevet français n° 898.691 déposé le 11 octobre 1943 par Ruhrchemie Aktiengesellschaft pour « Procédé d'oxydation des paraffines synthétiques », oxyder les hydrocarbures paraffiniques avec des gaz nitreux en présence d'acide sulfurique contenant des produits nitreux. Comme agents d'oxydation, dans ce cas, on se sert, par exemple, des gaz provenant de la combustion de l'ammoniac que l'on fait agir sur les hydrocarbures en présence d'acide sulfurique concentré (96 % SO_4H_2) ou d'acide sulfurique concentré contenant des produits nitreux. L'avantage de cette manière d'opérer réside en ce que, à part des acides monocarboxyliques, des combinaisons contenant de l'azote ne prennent naissance qu'en très petites quantités.

Lors de l'oxydation d'une fraction d'huile Diesel, bouillant entre 250 et 320° C, provenant de l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, qui renferme des hydrocarbures ayant une condensation en carbone de C^{11} à C^{18} , par un mélange gazeux contenant environ 10 % de NO_2 , comme on l'obtient par combustion de l'ammoniac, on obtient, par exemple, des produits de réaction qui ont un indice d'acide d'environ 50 et un indice d'ester d'environ 100, lorsqu'on emploie, par kg d'huile Diesel, par heure, 1 000 litres de gaz contenant des produits nitreux à 120° C et que l'on poursuit le traitement pendant 12 heures. Lorsque, dans des conditions par ailleurs identiques, on emploie en même temps, par kg de produit mis en jeu 500 cc d'un acide sulfurique à 96 %, qui a été préalablement chargé en gaz contenant des produits nitreux, on obtient des produits de réaction qui, pour un indice d'acide également de 50 présentent un indice d'ester qui n'est que de 5. Le peu d'ampleur de l'action d'oxydation intervenue, qui se traduit par un indice d'acide faible,

est un désavantage de cette méthode d'oxydation des paraffines.

On a trouvé qu'une augmentation essentielle de l'action d'oxydation se produisait lorsqu'on ne travaille pas avec un acide sulfurique d'une concentration aussi élevée, comme on le considèrait comme convenable jusqu'ici, mais lorsqu'on emploie un acide sulfurique contenant des produits nitreux ayant une concentration inférieure à 90 % de SO_4H_2 , de préférence 70-90 % de SO_4H_2 . Dans ce cas, les acides qui contiennent 80-90 % de SO_4H_2 donnent des résultats particulièrement surprenants.

Avec la manière d'opérer, selon l'invention, malgré une forte augmentation de l'indice d'acide, c'est-à-dire malgré une oxydation essentiellement plus forte, l'indice d'ester reste nettement en-dessous de la valeur qui est obtenue lorsqu'on travaille sans acide sulfurique. Lorsqu'on soumet à la réaction la fraction d'huile Diesel précitée, provenant de l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, avec un mélange de gaz contenant 10 % de NO_2 , au cours de laquelle on fait agir, par kg de matière mise en jeu, pendant 12 heures, par heure 1 000 litres de ce gaz à 100°, on obtient les résultats suivants :

ACIDE SULFURIQUE CONTENANT DES PRODUITS NITREUX, employé.		INDICE D'ACIDE	INDICE D'ESTER
Densité D.O.)	SO_4H_2 (pourcentage en poids).	SA.	EZ.
1,9	96	50	5
1,8	85	100	20
1,7	76	135	35
1,6	69	150	60
1,5	60	140	90
1,4	50	120	120

Les chiffres ci-dessus montrent que déjà pour une concentration en SO^2H^2 de 85 %, la formation d'acide gras a une valeur double de celle que l'on obtient en employant un acide sulfurique contenant des produits nitreux à la concentration de 96 %, comme on l'a fait jusqu'ici. Le maximum de l'oxydation est atteint pour une concentration en acide d'environ 69 % de SO^2H^2 avec un indice d'acide de 150. Pour des concentrations d'acide sulfurique inférieures l'indice d'acide commence à décroître.

L'indice d'ester croît lui aussi lorsque la concentration en acide sulfurique décroît. Lorsque la formation d'acide gras est maximum, c'est-à-dire pour une concentration en acide de 69 %, sa valeur atteint 60. Bien que, dans ces conditions, l'action d'oxydation soit environ trois fois plus grande que lorsqu'on opère sans addition d'acide sulfurique, l'indice d'ester a une valeur environ moitié. Pour des concentrations en acide sulfurique inférieures à 69 % de SO^2H^2 , l'indice d'ester continue de croître à l'inverse de l'indice d'acide. Il n'est donc pas opportun de travailler avec un acide sulfurique contenant moins de 69 % de SO^2H^2 .

L'indice d'ester des produits de la réaction qui prennent naissance est conditionné principalement par la nitroparaffine, étant donné que ces combinaisons sont transformées par la lessive de potasse en leur forme aci et par suite occasionnent une consommation de KOH. Lors de l'oxydation par des acides sulfuriques contenant des produits nitreux, à la concentration selon l'invention, il prend donc naissance comme sous-produits, des quantités plus grandes de nitroparaffines. Toutefois, cela est sans importance parce que lors d'une saponification du mélange réactionnel, qui est faite à l'aide de carbonates alcalins, par exemple d'une solution de carbonate de sodium, la nitroparaffine dans l'huile neutre, c'est-à-dire avec les hydrocarbures non transformés, peut être facilement séparée. Dans ce cas, il se produit une séparation des couches, dans laquelle l'huile neutre avec les nitroparaffines se sépare au-dessus de la solution de carbonate de sodium. Le mélange d'acide gras, que l'on peut obtenir à partir de la solution de carbonate de sodium par action d'acides minéraux, ne présente pratiquement plus aucun indice d'ester. Si on soumet de nouveau à l'oxydation l'huile neutre séparée et contenant encore les nitroparaffines, le résultat dépend essentiellement de la concentration de l'acide sulfurique contenant le produit nitreux employé dans ce cas. En général, si l'acide sulfurique contenant des produits nitreux est dilué, on obtient une autre augmentation de l'indice d'ester qui a la même valeur que celle qui se produit lorsqu'on

met en jeu des hydrocarbures frais. Si l'on emploie un acide sulfurique, contenant des produits nitreux, qui renferme 80-90 % de SO^2H^2 , on constate le fait surprenant que lors d'une oxydation ultérieure du mélange séparé huile neutre-nitroparaffine, il ne se produit pas une nouvelle augmentation de l'indice d'ester. Lorsqu'on réalise l'oxydation des paraffines avec de telles concentrations d'acide avec retour dans le circuit des parties non oxydées, il ne peut plus se produire de pertes de rendement par formation nouvelle de composés nitro.

Le mélange de nitroparaffine et huile neutre restant après le traitement avec la solution de carbonate de sodium, est avantageusement ramené dans le cycle de fabrication non tout seul, mais en mélange avec une quantité correspondante d'hydrocarbure frais. La quantité d'hydrocarbures frais ajoutée se règle d'après la quantité d'acide gras formé par oxydation. Par l'emploi d'acide sulfurique contenant des produits nitreux, et dont la concentration est comprise entre 80-90 % de SO^2H^2 , on atteint des indices d'acide qui sont environ le double de ceux qui sont atteints par l'emploi d'acide sulfurique à haute concentration contenant des produits nitreux, sans que, en recyclant l'huile neutre, il y ait formation de nitroparaffine comme sous-produit. Étant donné que, lors de l'oxydation des hydrocarbures, il se forme comme produit connexe de l'eau, des mesures particulières doivent être prises pour maintenir, pendant la réaction, la concentration d'acide sulfurique à une valeur constante. Dans ce but, on peut séparer partiellement ou totalement d'une manière continue l'eau présente des gaz réactionnels introduits dans le cycle en dehors de la zone de réaction par des méthodes connues. Au lieu d'opérer ainsi, on peut aussi changer la teneur en humidité ou le débit des gaz introduits. Enfin, on peut aussi maintenir constante la concentration en acide en modifiant d'une façon correspondante la quantité d'acide ajoutée, de telle manière que, pour des quantités d'eau croissantes, la quantité d'acide présente pour la réaction soit augmentée.

Si par des mesures de cette sorte pendant l'oxydation, on s'arrange pour maintenir toujours constante la concentration de l'acide sulfurique contenant des produits nitreux, on peut alors réemployer en permanence sans autre chose l'acide utilisé. Un traitement préalable de l'acide utilisé par des gaz contenant des produits nitreux n'est pas nécessaire dans ce cas, parce que la teneur en NO^2 de l'acide utilisé ne dépend que de la concentration de l'acide, et s'établit à chaque instant à la valeur finale. Lorsqu'il s'agit de quantités d'acide sulfurique relativement grandes qui sont nécessaires pour

réaliser l'oxydation des paraffines selon l'invention, il est particulièrement avantageux de pouvoir réemployer constamment l'acide sulfurique contenant des produits nitreux.

Le procédé, suivant l'invention, peut être employé pour tous les hydrocarbures dont la condensation en carbone est supérieure à 10. On peut traiter d'une manière particulièrement avantageuse à l'aide de ce procédé les produits de l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone parce que ces produits ne contiennent généralement que des hydrocarbures aliphatiques.

Exemple. — On a saponifié avec une solution diluée de carbonate de sodium un produit d'oxydation, présentant un indice d'acide de 105 ainsi qu'un indice d'ester de 24, obtenu par traitement avec des gaz nitreux en présence d'acide sulfurique contenant des produits nitreux, d'une fraction hydrogénée d'huile Diesel de l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone bouillant entre 250-300° et contenant des hydrocarbures dont la condensation en carbone est de C¹¹ à C¹⁵. Il se produit une séparation en couches. Au-dessus de la phase aqueuse se sépare l'huile neutre qui contient les hydrocarbures non transformés et les composés contenant de l'azote qui ont pris naissance.

Dans un ballon en verre, on met 1000 g de cette huile neutre, qui a un indice d'acide de 2 et un indice d'ester de 37, à 500 cc d'un acide sulfurique à 85 %, qui a une densité de 1,80 après avoir absorbé environ 10 %, en poids, de NO₂. Le mélange est chauffé à 120°, et on fait passer à travers celui-ci, en agitant d'une manière continue, 1000 l par heure d'un mélange air-gaz nitreux, qui est saturé d'eau à 20° et contient 10 %, en volume, de NO₂ d'eau entraînée avec les gaz sortants est condensée dans un réfrigérant monté à la suite du ballon, et extraite, tandis que les constituants organiques entraînés et également condensés retournent dans le ballon de réaction. Après une durée de traitement de 12 heures, la réaction est arrêtée et le produit d'oxydation lavé à l'eau chaude. On obtient 840 g d'un produit jaune pâle liquide, dont l'indice d'acide est de 103 et l'indice d'ester de 36. L'indice d'ester est donc resté pratiquement inchangé vis-à-vis de celui de l'huile mise en jeu.

Lorsqu'on oxyde 1000 g de l'huile neutre employée ci-dessus dans les mêmes conditions, sauf que l'on emploie un acide sulfurique chargé avec 10 % de produit nitreux et contenant 73 % de SO₃H², on obtient 830 g d'un

produit d'oxydation liquide coloré en jaune dont l'indice d'acide est 142 et l'indice d'ester 73. Dans ce cas, on a donc une augmentation notable de l'indice d'ester.

Lorsque, au cours de l'oxydation, la concentration de l'acide sulfurique contenant des produits nitreux doit rester constante, il faut retirer 15 cc par heure de l'eau condensée dans le réfrigérant installé à la suite, tandis que le reste de l'eau avec les constituants organiques condensés retournent au ballon de réaction.

RÉSUMÉ.

La présente invention a pour objet un procédé pour l'oxydation des hydrocarbures paraffiniques à l'aide de gaz nitreux en présence d'acide sulfurique contenant des produits nitreux, procédé présentant les caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

1° L'acide sulfurique contenant des produits nitreux, employé à une concentration inférieure à 90 % de SO₃H², de préférence 70-90 %;

2° Pendant l'oxydation des hydrocarbures paraffiniques la concentration de l'acide sulfurique, contenant des produits nitreux, est maintenue autant que possible à la même valeur;

3° On diminue la teneur en humidité des gaz entrant dans la zone d'oxydation, par exemple, les gaz réactionnels introduits dans le cycle sont débarrassés totalement ou partiellement de leur eau en dehors de la zone de réaction;

4° Pendant l'oxydation l'admission de gaz et, ou la quantité d'acide sulfurique, contenant des produits nitreux ajoutée est augmentée, lorsque la quantité d'eau prenant naissance dans la réaction augmente;

5° Le mélange réactionnel obtenu après l'oxydation est traité par des carbonates alcalins, tels qu'une solution de carbonate de sodium, les nitroparaffines et les hydrocarbures non transformés (huiles neutres) sont séparés et soumis à une nouvelle oxydation convenable avec un acide sulfurique, contenant des produits nitreux, dont la concentration est comprise entre 80-90 % de SO₃H²;

6° Les nitroparaffines et les huiles neutres séparés lors de la saponification sont mélangées avec des hydrocarbures frais avant la nouvelle oxydation.

Société dite : FURICHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par représentation :

G. BEAUFORT, André ARMENGAUD & G. BOUSSARD.