

**Procédé pour l'oxydation des hydrocarbures paraffiniques.**

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 9 mars 1949, à 14<sup>h</sup> 24<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 9 avril 1952. — Publié le 26 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 l'on peut oxyder des hydrocarbures paraffiniques avec des gaz nitreux en présence d'acide sulfurique contenant des produits nitreux. Contrairement à une oxydation conduite uniquement avec des gaz nitreux, ne prennent naissance, lors d'un emploi simultané d'acide sulfurique contenant des produits nitreux, que de faibles quantités de combinaisons azotées indésirables. Étant donné que pour obtenir une bonne oxydation des quantités de gaz relativement grandes sont nécessaires, mais qu'une petite partie seulement du peroxyde d'azote mis en œuvre est réduite à l'état d'oxyde azotique, les gaz contenant des produits nitreux doivent être recyclés. Par addition d'air ou d'oxygène, les composants réduits à l'état de NO se laissent de nouveau oxyder à l'état de NO<sup>2</sup>.

Ce procédé présente l'inconvénient que les proportions de N<sup>2</sup> et N<sup>2</sup>O prenant naissance dans des réactions secondaires augmentent dans le circuit des gaz et occasionnent une dilution de ceux-ci. Pour maintenir une concentration minimum en NO<sup>2</sup> nécessaire pour l'oxydation des paraffines, il faut retirer d'une manière continue une certaine partie des gaz en circulation et les remplacer par du gaz frais. De ce fait, il se produit une consommation relativement élevée en NO<sup>2</sup> qui se perd avec les gaz restants à forte teneur en azote et de moindre valeur. Les restes de gaz sont aussi salis par des composés organiques ayant pris naissance et ne peuvent être employés à nouveau qu'après une purification délicate.

Selon l'invention, on pallie ces inconvénients en oxydant les hydrocarbures paraffiniques, sans employer des gaz nitreux, avec de l'acide sulfurique contenant des produits nitreux. De cette manière, on peut transformer les paraffines, sans tenir compte du taux de transformation, en acides gras. Étant donné que, pour l'oxydation, de grosses quantités d'acide sulfurique

contenant des produits nitreux sont nécessaires, l'acide sulfurique est introduit, dans le circuit entre le récipient d'oxydation des paraffines et une installation à l'aide de laquelle l'acide sulfurique peut être amélioré.

De même que pour une oxydation des paraffines avec des gaz nitreux en présence d'acide sulfurique contenant des produits nitreux, on peut influencer dans une certaine mesure, lors de l'emploi exclusif d'acide sulfurique contenant les produits nitreux, le degré d'oxydation et la formation de nitro-paraffines, par la concentration de l'acide sulfurique mis en œuvre. On obtient les meilleurs résultats avec un acide sulfurique renfermant des produits nitreux qui contient 80-85% de SO<sup>2</sup>H<sup>2</sup>.

Au point de vue technique le nouveau procédé d'oxydation des paraffines est conduit de telle sorte qu'on introduit dans un récipient de réaction rempli d'hydrocarbures paraffiniques, liquides ou fondus, de l'acide sulfurique contenant des produits nitreux en quantité telle qu'on dispose, pour l'oxydation, d'une quantité suffisante de peroxyde d'azote. Pendant l'oxydation, une partie du NO<sup>2</sup> dissous dans l'acide sulfurique est réduit et s'échappe sous forme de NO. L'acide, qui s'écoule du récipient de réaction, a donc une teneur en produits nitreux inférieure à celle de l'acide rentrant. Pour augmenter sa teneur en produits nitreux, il est introduit en tête d'une colonne à plateaux dans laquelle entrent à la base des produits nitreux. De cette manière, l'acide sulfurique est ramené à sa concentration initiale en NO<sup>2</sup> après quoi, il peut être réintroduit dans les paraffines à oxyder. Pour charger l'acide sulfurique, des gaz de différentes origines, contenant des produits nitreux conviennent. On peut employer des gaz nitreux avec une concentration si faible en NO<sup>2</sup> qu'ils ne conviennent pas jusqu'ici pour l'oxydation des paraffines. Les gaz, contenant

des produits nitreux, qui s'échappent du récipient de réaction sont aussi introduits pour charger l'acide sulfurique dans la colonne à plateaux de telle sorte qu'il n'y a pas de perte mécanique en combinaisons nitrées.

Dans l'oxydation des paraffines, prennent naissance des quantités d'eau assez grandes qui diluent l'acide sulfurique qui s'écoule. Une telle dilution est indésirable parce qu'elle conduit à une formation trop grande de nitro-paraffines. L'eau prenant naissance dans la réaction doit donc être éliminée d'une manière continue. A cet effet l'eau de l'acide, qui s'écoule, est éliminée par traitement à la chaleur, l'acide étant ensuite chargé de nouveau avec des gaz nitreux. Cependant, il est notablement plus simple d'introduire dans le récipient d'oxydation des paraffines autant de gaz sec, qu'il est nécessaire pour entraîner complètement l'eau formée. Comme gaz servant pour éliminer l'eau, on peut utiliser les gaz inertes aussi bien que les gaz contenant de l'oxygène comme par exemple l'air. Le gaz s'échappant du récipient de réaction est débarrassé de l'eau emmenée par refroidissement. Les gaz utilisés pour l'enlèvement de l'eau peuvent être ensuite encore utilisés dans la colonne à acide sulfurique.

On peut utiliser, en circuit, les gaz servant pour l'élimination de l'eau parce que le gaz pendant la réaction entraîne aussi de petites quantités de combinaisons nitrées venant de l'acide sulfurique. Si l'on ne travaille pas en circuit, il faudrait faire passer la totalité du gaz servant pour l'élimination de l'eau dans la colonne à plateaux, qui sert pour charger l'acide sulfurique en produits nitreux. Dans l'emploi en circuit fermé de gaz pour l'élimination de l'eau, il suffit de faire passer dans la colonne d'acide sulfurique la quantité de gaz qui correspond en quantité à celle des produits nitreux cédés par l'acide. Dans chaque cas, les gaz introduits dans la colonne à acide sulfurique doivent contenir autant d'oxygène qu'il est nécessaire pour que le NO formé puisse être oxydé en NO<sup>2</sup>.

Les avantages du procédé suivant l'invention consistent en ce que l'oxydation des paraffines peut indirectement être conduite, maintenant avec des gaz contenant des produits nitreux à des concentrations tout à fait faibles en NO<sup>2</sup>. Dans ce cas les quantités de N<sup>2</sup> et N<sup>2</sup>O formées pendant la réaction peuvent être éliminées avec les gaz s'échappant du récipient de réaction, gaz qui cèdent leurs produits nitreux à l'acide sulfurique. En tête de la colonne à acide sulfurique s'échappe un gaz se composant uniquement de N<sup>2</sup> N<sup>2</sup>O, gaz qui est sans valeur pour l'oxydation des paraffines. Il n'y a donc à introduire de nouveau en fabrication d'une façon

continue que les produits nitreux frais qui sont perdus par réduction à l'état d'azote ou de protoxyde d'azote.

*Exemple.* — Dans un ballon en verre pourvu à sa base d'un robinet de vidange, on chauffe 1.000 grammes de paraffine dure (poids moléculaire moyen 496) provenant de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone, avec agitation à 120-125° C; à l'aide d'un entonnoir capillaire, on introduit par heure 700 cc d'acide sulfurique contenant des produits nitreux à raison de 83 % de SO<sup>2</sup>H<sup>2</sup> et on soutire la même quantité d'acide, d'une manière continue, à sa base du ballon. Dans le mélange réactionnel liquide on fait passer en outre en même temps 600 litres d'air pur par heure. Le gaz quittant le ballon en verre, (gaz qui contient aussi le NO libéré de l'acide sulfurique ainsi que les quantités de N<sup>2</sup> et N<sup>2</sup>O se formant lors de l'oxydation), est introduit alors, par en bas, à contre courant de l'acide sulfurique s'écoulant du récipient de réaction, à travers une colonne à plateaux et s'échappe par la tête de celle-ci sous forme de gaz exempts de NO<sup>2</sup> et NO.

En outre 150 litres d'un mélange gazeux contenant 15 % de NO<sup>2</sup> doivent être introduits dans la colonne à plateaux pour remplacer la quantité de N<sup>2</sup>O et N formée à partir de NO<sup>2</sup>. Par heure on consomme aussi 22,5 litres de NO<sup>2</sup>.

Après une durée de réaction de dix heures, l'oxydation est arrêtée et le mélange réactionnel lavé avec de l'eau chaude jusqu'à ce qu'il soit exempt d'acide sulfurique. On obtient un produit avec un indice de neutralisation de 79 et un indice de saponification de 89. L'acide sulfurique peut être employé pour d'autres transformations.

Si au contraire du mode opératoire suivant l'invention on veut oxyder 1.000 grammes de paraffine dure en présence d'acide sulfurique contenant les produits nitreux il faut faire circuler dans le récipient de réaction un débit horaire de 1.000 litres d'un gaz ayant une teneur de 6% en NO<sup>2</sup>, il faut retirer par heure 550 litres de gaz et le remplacer par du gaz frais avec une teneur en NO<sup>2</sup> de 10 % pour maintenir à 6% la teneur en NO<sup>2</sup> des gaz du circuit. Le gaz soutiré a aussi une teneur en NO<sup>2</sup> de 6% et ne peut être utilisé qu'après une purification poussée par exemple, dans une installation avec gel de silice. On utilise ainsi par heure 55 litres de NO<sup>2</sup>. Après un temps de réaction de dix heures la réaction est arrêtée et le produit de réaction traité de la même manière que précédemment. On obtient un produit ayant un indice de neutralisation de 75 et un indice de saponification de 85.

RÉSUMÉ.

La présente invention a pour objet un procédé pour l'oxydation des hydrocarbures paraffiniques, procédé présentant les caractéristiques suivantes considérées isolément ou en combinaison :

1° Les hydrocarbures paraffiniques sont traités sans employer des gaz nitreux mais seulement avec de l'acide sulfurique contenant des produits nitreux;

2° L'acide sulfurique contenant des produits nitreux contient 80-85 % de  $\text{SO}^2\text{H}^2$ ;

3° L'acide sulfurique contenant des produits nitreux circule entre l'appareil d'oxydation des paraffines et une colonne dans laquelle sont introduits des gaz contenant des produits nitreux;

4° L'acide utilisé pour l'oxydation est débarrassé de l'eau d'oxydation formée par traitement par la chaleur et ensuite chargé de nouveau avec des produits nitreux;

5° On fait passer à travers la masse réactionnelle autant de gaz sec qu'il est nécessaire pour entraîner l'eau d'oxydation formée;

6° Le gaz utilisé pour l'enlèvement de l'eau d'oxydation travaille en circuit et on l'introduit dans la colonne servant à charger l'acide en produits nitreux qu'un volume de gaz correspondant à la quantité de produits nitreux cédés par l'acide sulfurique.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

G. BEAU DE LOMÈNE, André ARMENGAUD et G. HOUSSARD.