

Procédé de préparation de types de paraffines commerciales à partir de mélanges techniques d'hydrocarbures à point d'ébullition élevé, en particulier à partir des produits de l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone.

Société dite : RUHRCHÉMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 26 janvier 1951, à 13^h 16^m, à Paris.

Délivré le 8 avril 1953. — Publié le 13 juillet 1953.

(4 demandes de brevets et de brevets additionnels déposées en Allemagne : brevets, les 31 janvier et 16 février 1950; brevets additionnels, les 5 mai et 9 décembre 1950. — Déclaration du déposant.)

A partir des produits, à point d'ébullition élevé, de l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, jusqu'ici ce n'est qu'en utilisant des méthodes de traitement compliquées qu'on a pu isoler des paraffines comestibles, avec un point de figement de 50/52°, ainsi que des hydrocarbures ayant un nombre d'atomes de carbone d'environ 20 à 30, des paraffines dures, avec un point de solidification de 90° et au-dessus, et des hydrocarbures ayant une chaîne comportant plus de 28 à 30 C de qualité commerciale, parce que les acides gras, esters, alcools et aldéhydes présents en petites quantités sont gênants. De telles difficultés apparaissent aussi dans le cas de nombreux distillats de pétrole à point d'ébullition élevé, qui sont employés pour la préparation des types de paraffines commerciales. En outre, la coloration en général jaune à brun-jaune des matières premières ne peut pas toujours être éliminée intégralement par les procédés de travail habituels jusqu'ici.

On a trouvé que ces difficultés de fabrication peuvent être éliminées d'une façon très simple par le fait que, à partir des matières premières, c'est-à-dire des mélanges techniques d'hydrocarbures, en particulier à partir des produits de l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, on sépare les fractions bouillant au-dessus de 320-340 °C, on traite les résidus de distillation avec de l'hydrogène, en présence de catalyseurs qui contiennent des métaux et/ou des oxydes métalliques, à 200-260 °C sous une pression de 5 kg et davantage, et ensuite on décompose, par extraction, en des fractions paraffiniques de point de fusion déterminé, en particulier en paraffine comestible et paraffine dure.

D'une manière particulièrement avantageuse, on peut traiter, de cette façon, les mélanges de paraf-

fines à point d'ébullition élevé qui sont obtenus en traitant, avec des catalyseurs au fer, à pression moyenne des mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène.

La pression d'hydrogène convenant le mieux pour l'hydrogénation du produit de départ dépend, entre autres, du point d'ébullition commençante du produit de départ. En général, une pression d'hydrogène de 5 kg/cm² et davantage suffit déjà pour obtenir, en combinaison avec les autres caractéristiques de l'invention des paraffines commerciales. Dans le cas de pressions inférieures, il ne se produit pas une hydrogénation complète, cependant la qualité du produit final suffit largement pour la plupart des buts techniques, et surtout en ce qui concerne la coloration. Dans le cas de pressions de gaz élevées, jusqu'à 50 kg/cm² et au-dessus, il se produit une hydrogénation complète auquel cas le produit final, à des températures appropriées, possède, en ce qui concerne l'indice d'iode, l'indice de neutralisation, l'indice de saponification et l'indice d'hydroxyle, la valeur 0.

L'absorption d'hydrogène est relativement faible, étant donné que, en général, il n'y a que des quantités minimales de composés oxygénés ou de composés non saturés à hydrogéner. De ce fait, il suffit la plupart du temps de limiter l'action de l'hydrogène à une durée d'environ 60-90 minutes.

Pour l'hydrogénation de raffinage de la matière première paraffinique, les catalyseurs contenant des oxydes de nickel et de magnésium précipités sur du Kieselguhr conviennent le mieux, comme ceux qui sont utilisés, par exemple, pour la méthanation des gaz techniques. Des ces catalyseurs, il faut mélanger, au produit de départ, environ 10 % en volume. On peut aussi travailler avec des catalyseurs contenant du cobalt, comme ceux usuels



dans l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone. D'autres catalyseurs d'hydrogénation peuvent aussi être employés. Le produit hydrogéné est, dans le cas de conditions d'hydrogénation douces, surtout dans le cas de basses pressions d'hydrogénation, coloré en jaune. Dans le cas où l'on opère à des pressions de 30 kg/cm² et davantage, on obtient des produits blancs ne comprenant essentiellement que des hydrocarbures paraffiniques saturés.

Lorsqu'on traite une fraction de départ bouillant au-dessus de 340°, le produit final se compose d'un mélange d'hydrocarbures dont la molécule comporte un nombre d'atomes de carbone supérieur à 18-19. A côté, il y a encore de faibles quantités de composants huileux.

On a pu constater qu'il existe une relation directe entre les conditions de travail de la synthèse des hydrocarbures, qui fournit les hydrocarbures techniques à traiter, et la température d'hydrogénation pour les fractions d'hydrocarbures bouillant au-dessus 320-340 °C. Tandis que pour les hydrocarbures qui ont été préparés, à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène, à pression moyenne, à l'aide de catalyseurs au fer, la température d'hydrogénation la plus favorable se trouve entre 240-260°, de préférence à 250 °C, dans le cas d'hydrocarbures ayant le même domaine d'ébullition et provenant d'une synthèse d'hydrocarbure avec emploi de catalyseur au cobalt, on atteint l'action optimale à des températures d'hydrogénation de 210-230° de préférence à 220 °C.

La paraffine brute traitée suivant l'invention peut être décomposée, d'une manière relativement simple, par des procédés d'extraction, en paraffine comestible exempte d'huile, avec des hydrocarbures paraffiniques comportant un nombre d'atomes de carbone de 20-30, et en paraffine dure exempte d'huile, avec des hydrocarbures paraffiniques comportant plus de 30 °C. Cette extraction peut par exemple être réalisée avec un mélange benzène-isopropanol à partir duquel, après chaque stade de cristallisation et de filtration, on élimine par distillation une partie du solvant. Le mélange de solvant est formé alors de deux composants, susceptibles de former des mélanges azéotropiques, dont l'un possède un bon pouvoir dissolvant et l'autre un mauvais pouvoir dissolvant pour les hydrocarbures paraffiniques, à point d'ébullition élevé comportant un nombre d'atomes de carbone supérieur à 20.

Le solvant ayant un mauvais pouvoir dissolvant pour les hydrocarbures paraffiniques à point d'ébullition élevé doit être présent en excès par rapport à la proportion azéotropique. La solution d'extraction obtenue avec ce mélange de solvant est refroidie plusieurs fois consécutivement et, chaque fois débarrassée des composés paraffiniques qui se

séparent alors sous forme solide, auquel cas, de la solution restante débarrassée des composants solides, on élimine par distillation, chaque fois, une quantité déterminée du mélange de solvant. Ce procédé peut être réalisé avec de nombreux mélanges de solvants, lorsque le point d'ébullition du mélange azéotropique est de préférence supérieur à 70 °C et le point d'ébullition du deuxième composant présent en excès est au moins de 10° supérieur, de façon qu'une bonne séparation, par distillation, des deux composants solvants soit possible. Comme solvants ayant un mauvais pouvoir dissolvant pour les paraffines, c'est-à-dire comme composant bouillant le plus haut et présent en excès, les alcools aliphatiques, en particulier, conviennent bien; de préférence il faut envisager pour cela l'isopropanol et le propanol normal. Un solvant particulièrement avantageux est celui qui est formé de volumes égaux de benzène et d'isopropanol et composé, au point de vue de la conduite de la distillation, de 3 volumes d'une fraction azéotropique benzène-isopropanol (66,6 % benzène et 33,3 % d'isopropanol) et 1 volume d'isopropanol. A la place de l'isopropanol, on peut aussi utiliser le propanol normal. Des mélanges composés de tétrachlorure de carbone, de trichloréthylène ou de propanol normal conviennent bien pour le procédé. Le rapport de mélange entre la paraffine et le composant à mauvais pouvoir solvant se règle suivant la matière première à traiter et le produit final désiré.

Dans l'emploi de ces mélanges, il est possible de décomposer des fractions d'hydrocarbures à point d'ébullition élevé en paraffine dure, paraffine comestible et composants huileux. Dans ce cas, on distille, après le premier refroidissement, le composant à bon pouvoir solvant pour la paraffine et formant le mélange azéotropique. Le solvant restant se compose alors uniquement du composant à mauvais pouvoir dissolvant pour la paraffine, c'est-à-dire, en général, d'alcool propylique. Après la deuxième cristallisation, c'est-à-dire après la séparation de la paraffine comestible, le solvant restant ne contient plus alors que de la paraffine molle et des composants huileux qui sont séparés par distillation, avant le renvoi du solvant dans le circuit.

Le traitement de ces mélanges peut être réalisé sous une forme simplifiée par rapport aux procédés d'extraction décrits en employant un solvant unique. Dans ce cas, comme agent d'extraction, on met en œuvre avantageusement des alcools inférieurs, de préférence le propanol et l'isopropanol, en quantités telles que, après le refroidissement, les composants huileux soient bien dissous tandis que les composants solides restent pratiquement non dissous, auquel cas il se forme alors une suspension qui peut être facilement pompée et filtrée.

Suivant la qualité du produit brut hydrogéné, il faut employer les mêmes quantités ou des quantités plus grandes d'alcool inférieur, de préférence du propanol ou de l'isopropanol, qui sont chauffés avec le produit brut, en pratique la plupart du temps au reflux, et ensuite refroidi au moins à 20°, en plus bas dans certains cas.

Cette suspension peut alors être filtrée, le filtrat obtenu est séparé à nouveau, par distillation en huile et propanol, ce dernier étant renvoyé dans le circuit. Le gâteau de filtration obtenu est débarrassé, par distillation, des restes d'alcool inclus et peut être versé sur des plateaux. Le solvant distillé ici retourne, de même, dans le circuit.

Cette manière de travailler convient de préférence pour la décomposition de mélanges d'hydrocarbures en composants possédant moins de 20 atomes de carbone et ceux qui en comportent plus de 20. Il est en fait fondamental, que le composant comportant plus de 20 atomes de carbone puisse être séparé de nouveau en paraffine comestible et paraffine dure en utilisant un alcool unique. Mais dans ce cas, des plans opératoires supplémentaires sont nécessaires. Il est donc recommandé, pour la séparation d'hydrocarbures en 1° huile, 2° paraffine comestible, 3° paraffine dure, d'utiliser des mélanges de solvants du type benzène-isopropanol décrit ci-dessus.

Exemple 1. — Comme matière de départ, on utilise des produits de synthèse bouillant au-dessus de 340 °C, qui ont été obtenus, à partir de gaz à l'eau, sous une pression avoisinant 10-20 kg/cm², à l'aide de catalyseurs au fer, en passage direct. Ce produit de départ est coloré en jaune-gris à brun-clair et présente les indices suivants :

Point de solidification mesuré au thermomètre à cadran, 94,0 °C;

Point de fusion en tube capillaire scellé, 104 °C;

Indice de pénétration, 17,0;

Indice d'iode, 3,0;

Indice de neutralisation, 0,9;

Indice de saponification, 2,3;

Indice d'hydroxyle, 6,0;

Teneur en huile, 10,1 %;

Distillant jusqu'à 340 °C, 1,2 %;

De 340 à 460 °C, 40,2 %;

Au-dessus de 460 °C, 58,6 %.

On mélange 3 000 grammes de cette paraffine brute à l'état fondu avec 300 cm³ d'un catalyseur kieselguhr-nickel-oxyde de magnésium, qui se compose de 100 parties de nickel, 12 parties d'oxyde de magnésium et 50 parties de kieselguhr. Le mélange est introduit dans un autoclave de réaction de 5 000 cm³ et chauffé à 250 °C. Ensuite on introduit, sous pression, un mélange de gaz composé de 85 parties, en volume, d'hydrogène et 15 parties, en volume, d'azote jusqu'à une pression de 50 kg/cm² et maintient cette pression

90 minutes en agitant constamment. Il y a alors une faible absorption d'hydrogène.

Une fois le traitement à l'hydrogène terminé, le mélange réactionnel est vidé de l'autoclave et séparé du catalyseur dans un filtre-pressé chauffé. On obtient 3 000 grammes de produit final absolument blanc ou incolore. Tous les acides gras, esters, alcools et aldéhydes, présents dans le produit de départ, sont transformés en hydrocarbures paraffiniques. Seules les cétones présentes en faible quantité restent inchangées.

Le produit final a les indices suivants :

Point de solidification mesuré au thermomètre à cadran, 94 °C;

Point de fusion en tube capillaire scellé, 105 °C;

Indice de pénétration, 8,0;

Indice d'iode, 0,0;

Indice de neutralisation, 0,0;

Indice d'hydroxyle, 0,0;

Teneur en huile, 12,7;

Point d'ébullition commengante, 319 °C;

Distillant jusqu'à 340 °C, 3,1 %;

De 340 à 460 °C, 42,1 %;

Au-dessus de 460 °C, 54,8 %.

Ces indices montrent que, par suite du traitement à l'hydrogène, les composants bouillant plus bas ont augmenté légèrement. Pour la même raison la teneur en huile a augmenté un peu. L'indice de pénétration a diminué parce que les composants amolisants du produit de départ, c'est-à-dire les esters et alcools ont été hydrogénés en hydrocarbures paraffiniques.

Après le traitement à l'hydrogène, la substance doit être fondue soigneusement protégée de l'action de l'air, car elle est très sensible à l'oxygène.

Le produit de traitement à l'hydrogène est finement divisé et traité avec un volume de 15 litres d'un solvant qui se compose de 3 volumes de benzène pur et 2 volumes d'alcool propylique normal. La solution d'extraction chaude est refroidie jusqu'à 20° et séparée dans un filtre-pressé des composants solides séparés. Lorsque la masse cristallisée a été débarrassée, par distillation, du solvant retenu, on obtient 2 100 grammes de paraffine dure dont le point de fusion se trouve à 99,5 °C.

À partir de la solution d'extraction froide restant après la séparation de la paraffine dure, on élimine, par distillation, 9,5 litres de solvant. Ensuite on refroidit la solution encore une fois à 20 °C et on sépare dans un filtre-pressé de la phase liquide, les composants cristallisés. Le gâteau de filtration est débarrassé, par distillation, de son solvant et donne 60 grammes de paraffine comestible avec un point de fusion de 50-52 °C. Le solvant restant est débarrassé des composants huileux qu'il contient et retourne dans le circuit.

Exemple 2. — Comme produit de départ, on

[1.033.619]

— 4 —

a traité une paraffine hydrogénée à basse température (paraffine T.T.H.) avec les propriétés suivantes :

Début d'ébullition, 108 °C;
Distillant jusqu'à 340°, 6,3 %;
340-460°, 87 %;
Au-dessus de 460°, 4,8 %;
Point de solidification mesuré au thermomètre à cadran, 51,0°;
Point de fusion en tube capillaire scellé, 51°;
Teneur en huile (40 fois la quantité d'acétone), 20,84 %;
A 21°, 13,65 %;
Soufre, traces;
Indice d'iode, 0;
Indice de neutralisation, 1,0;
Indice de saponification, 6,2;
Indice d'ester, 5,2;
Indice d'hydroxyle, 43,0;
Indice de C O, 80,0;
Point d'aniline, 108.

De cette substance, on soumet à l'hydrogénation 1 000 grammes, avec 100 cm³ de catalyseur nickel-magnésium, à 250°, sous une pression d'hydrogène de 50 kg/cm², dans un autoclave avec agitateur, pendant 90 minutes.

Une fois le traitement à l'hydrogène terminé, le mélange réactionnel est vidé du récipient et séparé du catalyseur dans un filtre-pressé chauffé.

Le produit d'hydrogénation est mélangé, après la filtration, avec une quantité égale de propanol à environ 70° ensuite refroidit à 20° et agité pour obtenir une bouillie claire. Le mélange huile-alcool est filtré et le gâteau de filtration obtenu est levé encore une fois avec la même quantité de propanol frais. Après avoir chassé par distillation l'alcool retenu dans le gâteau, le résidu de distillation (paraffine comestible) peut être versé sur des plateaux. Le mélange huile-alcool obtenu lors de la filtration est séparé, par distillation, en huile et propanol. Le propanol obtenu peut, réuni avec le propanol récupéré dans la distillation du gâteau de filtration, être renvoyé de nouveau dans le circuit.

Exemple 3. — Comme produit de départ, on utilise des produits de synthèse bouillant au-dessus de 340° qui ont été obtenus, à partir de gaz à l'eau, à l'aide de catalyseur au fer, à environ 10-20 kg/cm² de pression de gaz, en passage direct. Ce produit de départ est coloré jaune-gris à brun-clair et présente les indices suivants :

Indice d'iode, 3,0;
Indice de neutralisation, 0,9;
Indice de saponification, 2,3;
Indice d'hydroxyle, 6,0.

Ces produits sont hydrogénés dans une colonne de 5 mètres de long 59 mm de diamètre avec un catalyseur nickel-oxyde de magnésium-kieselguhr

(composition, voir exemple 1) à 250 °C et sous une pression de 5 kg/cm², en continu, dans un courant de même sens, avec un mélange de gaz se composant de 85 parties d'hydrogène et 15 parties d'azote.

A la sortie de la colonne d'hydrogénation, le produit de réaction est reçu dans un autoclave, détendu et séparé du catalyseur dans un filtre-pressé chauffé. Le produit final obtenu est coloré en jaune et présente les indices suivants :

Indice d'iode, 0,0;
Indice de neutralisation, 0,5;
Indice de saponification, 1,6;
Indice d'hydroxyle, 2,0.

Comme on le voit, la majeure partie des acides gras, esters, alcools, aldéhydes et oléfines présents dans la matière première sont transformés en hydrocarbures paraffiniques. Le débit s'élève à 1-1,5 kg/H.

Le produit final obtenu peut être ensuite décomposé de la manière connue (voir exemples 1 et 2) par extraction, en les groupes d'hydrocarbures désirés.

Exemple 4. — Comme produit de départ, on utilise des produits de synthèse bouillant au-dessus de 340°, qui ont été obtenus à l'aide de catalyseurs au cobalt, à partir de gaz à l'eau, sous une pression de gaz d'environ 10-20 kg/cm², en passage direct. Cette matière première est colorée en jaune-gris à brun-clair et possède les indices suivants :

Indice d'iode, 4,0;
Indice de neutralisation, 2,1;
Indice de saponification, 3,9;
Indice d'hydroxyle, 7,5.

Ces produits sont hydrogénés dans une colonne de 5 mètres de long, 59 mm de diamètre, avec un catalyseur nickel-kieselguhr (composition voir exemple 1), à 220° et sous une pression de 50 kg/cm², en continu, dans un courant gazeux de même sens, avec un mélange de gaz se composant de 85 parties d'hydrogène et 15 parties d'azote.

A la sortie de la colonne d'hydrogénation, le produit de réaction est reçu dans un autoclave, détendu et séparé du catalyseur dans un filtre-pressé chauffé. Le produit final obtenu est incolore et possède comme indices 0.

Comme on le voit, la totalité des acides gras, esters, alcools aldéhydes et oléfines présents dans la matière première ont été transformés en hydrocarbures paraffiniques. Le débit s'élève à 5-7 kg/H.

Le produit final obtenu peut être ensuite décomposé, de la manière bien connue (voir exemples 1 et 2) par extraction, en les groupes d'hydrocarbures désirés.

RÉSUMÉ

La présente invention a pour objet un procédé de préparation de types de paraffine de commerce,

à partir de mélanges techniques d'hydrocarbures, en particulier à partir des produits de l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, procédé présentant les caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

1° Les fractions bouillant au-dessus de 320-340 °C sont séparées par distillation, les résidus de distillation sont traités avec de l'hydrogène en présence de catalyseurs qui contiennent des métaux et/ou des oxydes métalliques à 200-260 °C, de préférence à 250 °C, sous une pression de 5 kg/cm² et plus, et décomposés ensuite, par extraction, en fractions paraffiniques de point de fusion déterminé, en particulier en paraffine comestible et paraffine dure;

2° On traite les fractions d'hydrocarbures à points d'ébullition élevés qui sont obtenues à partir de mélange de gaz contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, à l'aide de catalyseurs au fer, sous des pressions moyennes;

3° L'hydrogénation du mélange de paraffines brut est réalisée à l'aide de catalyseurs qui contiennent du nickel et/ou du cobalt métallique;

4° L'hydrogénation a lieu avec addition d'environ 10 %, en volume, d'un catalyseur contenant du nickel, de l'oxyde de magnésium et du kieselguhr;

5° L'hydrogénation des fractions, bouillant au-dessus de 320-340°, des produits de l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone à l'aide de catalyseurs au fer a lieu à des températures de 240-260° de préférence 250 °C;

6° L'hydrogénation des fractions bouillant au-dessus de 320-340 °C des hydrocarbures provenant de l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone à l'aide de catalyseurs au cobalt a lieu à des températures de 210-230 °C de préférence 220 °C;

7° Comme agents d'extraction, on emploie des alcools inférieurs, de préférence, le propanol ou l'isopropanol;

8° On emploie l'agent d'extraction en quantité

telle que, après avoir réalisé le refroidissement, les composants huileux sont bien dissous tandis que les composants solides restent pratiquement non-dissous, auquel cas on obtient une suspension qui se laisse bien pomper et filtrer;

9° Suivant une variante, on réalise l'extraction au moyen d'un mélange de solvants qui contient principalement deux composants susceptibles de former des mélanges azéotropiques, dont l'un possède un bon pouvoir dissolvant pour les hydrocarbures paraffiniques, à points d'ébullition élevés, comprenant plus de 20 atomes de carbone comme par exemple, le benzène, le trichloréthylène ou le tétrachlorure de carbone, tandis que l'autre composant a un mauvais pouvoir dissolvant pour ces composés, comme par exemple les alcools aliphatiques, en particulier, l'alcool propylique, le solvant à mauvais pouvoir dissolvant pour les hydrocarbures à points d'ébullition élevés étant présent en excès par rapport à la composition azéotropique, le liquide d'extraction obtenu avec ce mélange de solvant étant ensuite refroidi plusieurs fois consécutivement et débarrassé à chaque fois des composants paraffiniques se séparant sous forme solide, auquel cas, de la solution restante débarrassée des composants solides, on élimine une quantité donnée du solvant avant la période de refroidissement suivante;

10° On sépare dans la première période de refroidissement des paraffines dures, on élimine complètement par distillation, à partir du mélange de solvants restant, le mélange azéotropique, on sépare ensuite, à partir de la solution extraite restante par un deuxième refroidissement, la paraffine comestible, et, après cela on sépare par distillation la solution restante en paraffine molle, composants huileux et solvant.

Société dite :

RUIHCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

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