

Procédé pour la séparation de composés oxygénés à partir de leur mélange avec des hydrocarbures.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT et Société dite : LURGI GESELLSCHAFT FÜR WÄRMETECHNICK M. B. H. résidant en Allemagne.

Demandé le 26 mai 1952, à 13^h 16^m, à Paris.

Délivré le 13 janvier 1954. — Publié le 26 mai 1954.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 30 mai 1951, au nom de Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT. — Déclaration des déposants.)

Dans l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, on peut obtenir, par le choix de conditions et de catalyseur appropriés, des produits primaires dans lesquels il y a, à côté d'hydrocarbures, des quantités assez grandes d'alcools, esters, aldéhydes, acides, etc. Dans le traitement de ces mélanges, les esters présents causent des difficultés particulières parce que la séparation des hydrocarbures présents est notablement gênée par la présence d'esters de telle sorte que le procédé d'extraction sélective ou de distillation azéotropique utilisé dans ce but ne peut être conduit qu'avec difficulté. On a déjà proposé la décomposition des esters par traitement avec des lessives alcalines de soude ou de potasse avec formation de sels d'acides gras et d'alcools pour le traitement de ce mélange. Cependant l'emploi des lessives de soude bon marché s'est révélé comme désavantageux parce qu'il conduit à la formation de savons solides qui forment des émulsions, en particulier avec des hydrocarbures à longue chaîne, de telle sorte qu'ils ne peuvent être séparés des produits de réaction qu'avec difficulté. On a déjà proposé également la saponification à température et sous pression élevées au point qu'il ne se produise pas d'évaporation de composants du mélange, auquel cas, par détente de la pression, les composants volatils doivent ensuite être séparés, par distillation, du mélange réactionnel.

On a trouvé que la transformation en mélanges alcool-hydrocarbure, en particulier en produits de l'hydrogénation catalytique par neutralisation et décomposition des acides et esters présents par saponification avec de la soude caustique à température et sous pression élevées au point qu'il ne se produise pas d'évaporation des composants du mélange, peut être conduite d'une manière particulièrement avantageuse lorsque la quantité de soude caustique employée ne dépasse pas de plus de 20 %

la quantité théorique calculée sur l'indice d'ester et l'indice de neutralisation du mélange et qu'en même temps, après la filtration, réalise éventuellement sous pression, des oxydes métalliques précipités, la couche aqueuse alcaline avec l'alcool soluble à l'eau est séparée de la couche huileuse surnageante, aux températures auxquelles on opère pour la décomposition de l'ester.

On a constaté qu'il était particulièrement avantageux de réaliser la décomposition des esters avec une lessive de soude en présence d'alcool inférieur comportant 2-5 atomes de carbone. Ces alcools agissent pendant la saponification des esters comme solvant commun de la lessive de soude aqueuse et des esters non solubles à l'eau et provoquent ainsi la formation d'une émulsion. Une fois la réaction terminée, cet alcool agit également, à ce moment, comme destructeur de l'émulsion, ce qui est précisément recherché. En conséquence sa présence est souhaitable pendant la décomposition et après la décomposition des esters de telle sorte que, dans certaines conditions, on l'ajoute aux mélanges avant la décomposition des esters. En conséquence conformément au but poursuivi, on travaille de telle sorte que le mélange total alcool-hydrocarbure y compris l'eau de réaction se formant dans l'hydrogénation de l'oxyde de carbone soit agité pour former une émulsion avec la quantité de soude caustique nécessaire pour l'élimination des esters et la neutralisation éventuellement avec addition d'alcools inférieurs comportant de 2 à 5 atomes de carbone.

Le traitement de la couche huileuse séparée de la couche aqueuse alcaline grâce à une décantation avec stratification commence avantageusement par un lavage à l'eau chaude sous pression, réalisé à la température de décomposition des esters. On a constaté qu'un lavage ultérieur, conduit dans les mêmes conditions au moyen d'eau à laquelle

ont été ajoutées 30 parties d'alcools inférieurs solubles à l'eau, comportant de 1 à 5 atomes de carbone, par exemple le méthanol, l'éthanol, le propanol, etc. est avantageux. On peut adjoindre, suivant le besoin, un lavage final à l'eau pure sous pression. En liaison avec ce lavage, la couche huileuse lavée peut être soumise à une distillation sous pression normale avec distillation sous vide subséquente.

Pour l'augmentation des rendements en alcools, il est possible de soumettre les oléfines encore présentes dans la couche huileuse, lavées et éventuellement débarrassées des paraffines solides à ce qu'on appelle la synthèse oxo. Dans ce cas les oléfines sont transformées en aldéhydes, d'une manière bien connue, par fixation d'oxyde de carbone et d'hydrogène sous pression et à température élevées, c'est-à-dire formylées. Ces aldéhydes peuvent ensuite être transformés en alcools par hydrogénation.

Les alcools obtenus peuvent être séparés des hydrocarbures saturés restants d'une manière bien connue, par exemple par extraction sélective ou distillation azéotropique.

Les alcools bruts insolubles à l'eau séparés des hydrocarbures de la manière décrite, contiennent encore, en partie, des alcools non saturés et des cétones. Par une hydrogénation dans des conditions douces, les alcools non saturés présents peuvent être transformés en alcools saturés. En même temps les cétones sont transformés en alcools secondaires.

La séparation des alcools, obtenus par cette hydrogénation douce, des hydrocarbures présents éventuellement encore en petites quantités est conduite, conformément au but poursuivi, de telle sorte qu'on les dissout dans des mélanges alcool-eau et qu'on les débarrasse des hydrocarbures restants par distillation d'une partie du mélange alcool-eau.

La solution aqueuse alcaline, soutirée sous forme de couche inférieure dans la décomposition des esters dans les conditions décrites, est d'abord refroidie, auquel cas il se forme une nouvelle séparation en couches. La couche supérieure contenant les alcools supérieurs formés à nouveau est séparée et la couche inférieure restante, contenant les eaux de réaction et les eaux de lavage alcalines réunies peut être soumise à une distillation pour l'obtention des alcools inférieurs solubles à l'eau.

Les sels des acides gras, encore présents après distillation des alcools solubles à l'eau dans les eaux de réaction et de lavage réunies, peuvent être obtenus à l'état sec par évaporation de l'eau. On peut les décomposer par traitement avec des acides forts gazeux avec formation des sels de sodium de ces acides et des acides gras bruts. Ces acides gras bruts contiennent encore la plupart du temps des acides minéraux et nécessitent donc souvent un traitement

ultérieur qui est conduit au mieux de telle sorte que les acides gras bruts contenant des acides minéraux sont traités en vue de la neutralisation de l'acide avec une quantité, correspondant à la teneur en acides, de sels d'acides gras secs.

Exemple. — Dans un autoclave de 30 litres, on introduit 9 450 g d'eau de réaction avec un indice de saponification de 37, 7 430 g de condensat froid avec un indice de saponification de 23 et 1 116 g de condensat chaud avec un indice de saponification de 9, au total 17 996 g de produits oxo avec 456 g de soude caustique chimiquement pure (120 % de l'indice de saponification), et on chauffe à 200° en agitant. Une fois cette température atteinte, on arrête l'agitateur et on soutire, après une durée de 5 minutes, la couche alcoolique aqueuse dans une bougie filtrante. On obtient 8 630 cm³ de solution saline aqueuse alcoolique sur laquelle surnagent 160 cm³ d'alcools insolubles.

On ajoute alors 2 litres d'eau chaude dans l'autoclave et on agite la couche huileuse restante, à 160-200° pendant 1/4 d'heure. Le composant aqueux est alors soutiré à nouveau à travers la bougie filtrante, auquel cas on recueille 2 260 cm³ d'une solution de savon. Cette deuxième solution de lavage est réunie à la solution aqueuse alcoolique de savon soutirée en premier lieu. La couche huileuse restant dans l'autoclave est alors, après une filtration, distillée d'abord sous pression normale jusqu'à 200 °C, puis sous vide jusqu'à une température, rapportée à 760 mm, de 380°. Comme résidu de distillation bouillant au-dessus de 380°, il reste 1 085 g de paraffine avec les indices suivants :

Indice de neutralisation, 0;
Indice d'ester, 0;
Indice d'hydroxyle, 20;
Indice d'iode, 10;
Indice de carbonyle, 3.

Comme distillat, on obtient 5 470 cm³ de composants huileux et 740 cm³ de composant aqueux passant jusqu'à 200° ainsi que 2 930 cm³ de composants huileux passant de 200 à 380 °C. Les indices des composants huileux sont les suivants :

(Voir tableau page 3.)

Les distillats obtenus sont alors formylés, par fixation de gaz à l'eau en présence de composés du cobalt, de la manière habituelle et les produits de formylation sont soumis à une hydrogénation hydratante par l'hydrogène en présence d'eau. On obtient environ 8 900 cm³ correspondant à 7 200 g de produits de formylation avec les indices suivants :

Indice de neutralisation, 0;
Indice d'ester, 1;
Indice d'hydroxyle, 361;
Indice d'iode, 1;

| JUSQU'À 200 °C | INDICE | | | | | D ₂₀ |
|------------------------|-------------------|-----------|-------------|--------|--------------|-----------------|
| | DE NEUTRALISATION | DE SODIUM | D'HYDROXYLE | D'IODE | DE CARBONYLE | |
| Fraction huileuse..... | 0 | 0 | 272 | 100 | 17 | 0,730 |
| Fraction aqueuse..... | 0 | 0 | 438 | 0 | 0 | 0,641 |
| De 200 à 380°..... | 0 | 0 | 100 | 39 | 18 | 0,805 |

Indice de carbonyle, 2;
D₂₀, 0,808.

Ce produit est soumis à une extraction en continu, avec 42 l d'éthanol à 70 % en volumes, en 3 étages avec un rapport de 1 : 4. La température est d'environ 35 °C, le débit d'environ 500 cm³ d'alcool brut par heure. On obtient 49,8 l d'un extrait et 0,834 l d'un raffinat. L'extrait est distillé dans une marmite, sans chapiteau, avec une température en tête de 85°, on recueille 25,9 l de distillat. De la marmite, on retire 21,55 l de résidu qui se compose également de deux couches. Comme couche supérieure, on obtient 7,95 l d'alcools avec les indices suivants :

Indice d'iode, 1;
Indice de neutralisation, 1;
Indice d'ester, 1;
Indice d'hydroxyle, 492;
Indice de carbonyle, 2;
D₂₀, 0,833;
N_{20 D}, 1,4140.

et 13,6 l de couche inférieure, constituée par de l'alcool éthylique aqueux à environ 25 % en volume de C₂H₅OH. Cette couche inférieure est ajoutée aux 25,9 l de distillat, grâce à quoi l'on recueille 0,740 l d'une couche supérieure huileuse possédant les indices suivants :

Indice de neutralisation, 0;
Indice d'ester, 1,2;
Indice d'hydroxyle, 25;
Indice de carbonyle, 2;
D₂₀, 0,727;
N_{20 D}, 1,4105.

Elle se compose d'hydrocarbures avec une faible teneur en alcool éthylique. Comme couche inférieure on recueille environ 39 l d'alcool éthylique à 70 % qui peut être réutilisé pour une nouvelle extraction. Le raffinat, en quantité de 0,834 l, est distillé jusqu'à 105° pour l'élimination de l'alcool éthylique dissous, on recueille ainsi 95 cm³ d'alcool éthylique aqueux. En outre il distille encore 62 g d'essence qui sont ajoutés au raffinat. Comme raffinat, on obtient après cela au total 1 234 g avec un indice d'hydroxyle de 34. On a mis en œuvre 7 200 g avec un indice d'hydroxyle de 361. Le taux d'extraction a donc été de 98,4 %. Les alcools bruts

mis en œuvre étaient à environ 85 %. Les alcools extraits peuvent être séparés par distillation fractionnée en fractions d'alcools d'une longueur de chaîne déterminée.

La fraction aqueuse alcoolique soustrée de l'autoclave de 30 l ainsi que la solution de lavage réunie à cette fraction sont évaporées jusqu'à ce que la température en tête atteigne 100° et le résidu de la distillation aqueux restant est évaporé à sec. On recueille alors 991 g de sel sec qui se compose de 859 g de composés alcalins d'acides gras inférieurs. Le reste, 132 g, se compose de carbonate de sodium qui provient de l'excès d'alcali dans la décomposition des esters. Les sels d'acide gras secs sont traités, à 180 °C, dans un tube par un courant d'acide chlorhydrique sec et alors on recueille 700 g d'acide gras inférieurs bruts. Ceux-ci sont mélangés avec environ 25 % de leur poids de sels d'acides gras et séparés, par filtration, du chlorure de sodium précipité.

La paraffine restant lors de la distillation des couches huileuses est transformée, de la manière bien connue, par traitement avec de l'hydrogène en présence d'un catalyseur et éventuellement une extraction sélective en paraffine commerciale.

RÉSUMÉ

La présente invention a pour objet un procédé pour la neutralisation et la décomposition des acides et esters présents dans les mélanges alcools-hydrocarbures en particulier dans les produits de l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone avec saponification par la soude caustique à température et sous pression élevées au point qu'il ne se produise pas d'évaporation des composants du mélange, procédé présentant les points suivants considérés isolément ou en combinaison :

1° La quantité de soude caustique utilisée ne dépasse pas 20 % de la théorie calculée d'après l'indice d'ester et l'indice de neutralisation du mélange et, après la filtration des oxydes métalliques réalisée éventuellement sous pression, la couche aqueuse alcaline avec l'alcool soluble à l'eau est séparée de la couche aqueuse surnageante aux températures auxquelles on opère pour la décomposition de l'ester;

2° On opère en présence, ou on ajoute ensuite, des alcools inférieurs avec 2 à 5 atomes de carbone qui agissent, pendant la saponification des esters, comme solvants communs pour NaOH aqueux et les esters non solubles à l'eau, tandis que, après la décomposition des esters, ils agissent comme rupteur d'émulsion;

3° Le mélange total hydrocarbures-alcools y compris l'eau de réaction provenant de l'hydrogénation catalytique et tous les produits de réaction est mélangé intimement pour former une émulsion avec la quantité de soude caustique nécessaire pour la décomposition des esters et la neutralisation, éventuellement avec addition d'alcool inférieur comportant de 2 à 5 atomes de carbone;

4° La couche huileuse est lavée à la température de décomposition des esters avec de l'eau chaude sous pression puis soumise au traitement ultérieur;

5° La couche aqueuse est débarrassée des alcools supérieurs d'une manière connue, au moyen d'eau à laquelle on a ajouté 30-50 parties d'alcools inférieurs, solubles à l'eau, comportant de 1 à 5 atomes de carbone, par exemple méthanol, éthanol, propanol, sous pression élevée et à température élevée, auquel cas on fait éventuellement un lavage final avec de l'eau pure sous pression;

6° La couche huileuse lavée est soumise à une distillation sous pression normale puis sous vide;

7° Les oléfines encore présentes dans la couche huileuse lavée, éventuellement débarrassée des paraffines solides sont transformées, de la manière bien connue, par formylation et hydrogénation, en alcools, les alcools obtenus étant séparés, de manière connue, des hydrocarbures saturés restants;

8° Les alcools bruts, insolubles à l'eau, séparés des hydrocarbures, sont soumis, en vue de la transformation des alcools non saturés en alcools saturés et des cétones en alcools secondaires, à une hydrogénation dans des conditions douces;

9° Pour éliminer les hydrocarbures éventuellement présents encore en petites quantités, les alcools hydrogénés dans des conditions douces sont dissous dans des mélanges alcool-eau et débarrassés des hydrocarbures restants par distillation d'une partie du mélange alcool-eau;

10° La couche aqueuse alcaline est refroidie, la couche supérieure formée contenant les alcools supérieurs est séparée et les eaux de lavage et de réaction alcalines restantes, réunies, sont soumises à une distillation pour l'obtention des alcools solubles à l'eau;

11° Les sels d'acide gras encore présents dans les eaux de réaction et de lavage réunies après distillation des alcools solubles à l'eau sont récupérés à l'état sec par évaporation de l'eau;

12° Les acides gras obtenus sont décomposés, par traitement à l'aide d'acide fort gazeux, par exemple l'acide chlorhydrique;

13° Les acides gras bruts contenant de l'acide, sont traités, en vue de la neutralisation de l'acide, avec une quantité, correspondant à la teneur en acide, de sels d'acides gras secs.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

et Société dite : LURCH GESSELLSCHAFT

FÜR WÄRMETECHNIK M. B. H.

Par procuration :

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