



Procédé pour le traitement de composés oxygénés, en particulier ceux qui proviennent de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone.

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

Demandé le 1^{er} février 1952, à 13^h 23^m, à Paris.

Délivré le 17 février 1954. — Publié le 9 juillet 1954.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 5 février 1951, au nom de Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT. — Déclaration des déposants.)

Dans l'hydrogénation de l'oxyde de carbone, par le choix de catalyseurs appropriés et de conditions de synthèse correspondantes, surtout en ce qui concerne la pression de synthèse, le débit de gaz par volume de catalyseur, la composition du gaz, le rapport de recyclage, etc., on sait obtenir des produits primaires qui comportent environ 50-60 % de composés oxygénés. Ces composés oxygénés représentent un mélange de différentes classes de composés. Il y a environ 70-85 % d'alcools. En outre, il y a des esters aliphatiques en quantité notable surtout dans les fractions bouillant au-dessus de 200° environ. Il y a également dans le mélange des cétones, des aldéhydes et des acides, et aussi, en petite quantité, des hydrocarbures aliphatiques saturés et non saturés qui se forment toujours dans l'hydrogénation de l'oxyde de carbone.

On a déjà proposé, pour la séparation des composés oxygénés d'avec les hydrocarbures, d'employer des agents d'extraction sélectifs, par exemple des alcools aliphatiques à bas poids moléculaire, surtout le méthanol et ses homologues, le glycol et ses dérivés, le nitrobenzène, l'aniline et d'autres composés. Éventuellement il faut ajouter, aux agents d'extraction miscibles à l'eau, de petites quantités d'eau pour augmenter la sélectivité des agents d'extraction.

Au point de vue de l'utilisation technique ultérieure il est souvent désirable d'avoir des rendements aussi élevés que possible en alcools. C'est pourquoi, on augmente les rendements en alcools, surtout en alcools à haut poids moléculaire précieux, par saponification des esters présents. Étant donné que les esters se trouvent principalement dans les fractions bouillant plus haut, on peut atteindre facilement une augmentation notable du rendement par saponification des esters. On a constaté que les acides des esters sont des acides à faible poids moléculaire. Principalement, il s'agit des esters

acétique et propionique mais il y a aussi une certaine quantité d'acide en C₄-C₆. Des acides avec un nombre d'atomes de carbone supérieur à 6 ne sont présents qu'en très petite quantité.

Dans l'extraction sélective du produit primaire total provenant d'une synthèse avec des rendements élevés en composés oxygénés, il se présente souvent des difficultés. Les composants à poids moléculaire élevés, surtout les composants hydrocarbonés ne se présentent pas toujours à l'état dissous dans le produit primaire, mais se trouvent, à des températures voisines de la température ambiante, sous forme de masse plus ou moins solide. En présence de quantités plus grandes d'agents d'extraction comme par exemple le méthanol, les composés à poids moléculaire plus faible ne restent plus dissous mais flocculent, surtout si l'on ajoute de l'eau, pour augmenter la sélectivité de l'agent d'extraction. D'autre part, si l'on ne prend pas cette mesure, la sélectivité est notablement diminuée et, dans la distillation de purification des alcools, on ne peut obtenir des degrés de pureté élevés par suite de la présence de quantités assez grandes d'hydrocarbures.

Par cette flocculation il se produit des bouchages très gênants dans les appareils d'extraction ainsi que dans les conduites et la robinetterie. Si les esters, présents dans le mélange primaire, sont saponifiés avant l'extraction comme cela arrive souvent pour l'obtention des rendements aussi élevés que possible en alcools, surtout en alcools à haut poids moléculaire, il se produit alors une flocculation supplémentaire étant donné que les alcools à poids moléculaire élevé présentent également une solubilité, dans le méthanol, relativement mauvaise et restent non dissous dans le mélange avec les paraffines flocculées de telle sorte qu'il est nécessaire de soumettre à un traitement particulier ce mélange paraffines-alcools.

On a trouvé que les difficultés mentionnées,

rencontrées dans le traitement des composés oxygénés, en particulier de produits de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone avec une teneur élevée en composés de ce genre, peuvent être évitées lorsque les produits de synthèse quittant le four sont décomposés en deux fractions dont l'une contient plus de 50 %, de préférence plus de 80 %, de composés bouillant au-dessus de 130-170°, de préférence au-dessus de 140-155° (fraction I) tandis que l'autre fraction contient les composants correspondants bouillant au-dessous de cette température (fraction 2). Après cette décomposition les deux fractions sont séparées l'une de l'autre et soumises ainsi à une neutralisation et saponification de telle sorte que, pour la fraction I, la neutralisation et la saponification aient lieu en phase liquide, tandis que les produits de la fraction 2 sont soumis à ce même traitement principalement à l'état gazeux, les produits saponifiés étant traités séparément.

Dans la réalisation pratique de ce mode opératoire, les produits primaires quittant le four de synthèse sont envoyés, par exemple, d'abord dans un séparateur maintenu à environ 150°, éventuellement surmonté d'une courte colonne, qui se trouve à la même pression que le four de synthèse, par exemple à 10 atmosphères. Il faut régler la température du séparateur à une valeur correspondant à la pression de travail utilisée dans l'hydrogénation de l'oxyde de carbone et augmenter celle-ci dans le cas de synthèse à pression élevée. Dans ce séparateur, le produit total se sépare en deux phases dont l'une, la phase liquide, se rassemble au fond du récipient et est envoyée, en continu dans une colonne de saponification travaillant également sous pression (fraction I) tandis que la fraction sortant du séparateur à 150°, à l'état gazeux entre, également par le bas, dans une deuxième colonne de saponification. Dans la colonne de saponification I utilisée pour le courant partiel I coule, également sous pression, de bas en haut, une lessive alcaline. La colonne est, conformément au but poursuivi, garnie de petits corps de remplissage. Dans celle-ci, a lieu la neutralisation des acides présents dans cette fraction, ainsi que la saponification des esters présents, avec formation des sels, solubles à l'eau, des acides gras à faible poids moléculaire sels qui sont soutirés dans le bouilleur de la colonne tandis qu'on évacue, en tête, le mélange gazeux, qui se compose d'hydrocarbures et d'alcools avec encore de faibles quantités d'aldéhydes et de cétones.

La température de marche de cette colonne est d'environ 140-150°, la pression de travail correspond sensiblement à la pression de synthèse. Le traitement des deux produits quittant la colonne a lieu de la manière bien connue.

Dans la deuxième colonne de saponification II, est introduite la fraction sortant gazeuse du séparateur chaud tandis que, ici aussi, s'écoule, de haut

en bas, une lessive qui sert pour la saponification des esters présents en faible quantité seulement dans ce mélange et pour la neutralisation des acides libres. La colonne travaille à des températures comprises entre 100 et 150° et également à la pression de synthèse en question, principalement à 10-20 atm. Dans le bouilleur de la colonne se rassemble une couche qui se compose d'eau avec des quantités assez grandes de composés à bas poids moléculaire solubles à l'eau, principalement des alcools, mais aussi des aldéhydes et des cétones, ainsi que les sels des acides gras formés dans la neutralisation et dans la saponification des esters. En tête de la colonne de saponification II, on soutire, en continu, un mélange de composés organiques liquides, formé d'hydrocarbures, d'alcools, etc., et en outre un courant de gaz restant, se composant d'oxyde de carbone non transformé, d'hydrogène de gaz carbonique, de méthane et d'azote, ainsi que d'hydrocarbures à bas poids moléculaire et de composés organiques. Ce courant de gaz passe dans un réfrigérant à eau et ensuite dans un récipient sous pression. Dans la marche avec recyclage de la synthèse, on prélève ici le gaz de recyclage nécessaire pour la marche avec recyclage. Le contenu liquide du récipient sous pression entre, après détente, dans un récipient sous pression normale, tandis que les gaz restants passent dans une installation à charbon actif fonctionnant sous pression ou dans un bain d'huile. La couche huileuse surnagant sur la lessive de neutralisation de la colonne de saponification II est également refroidie, détendue et l'huile obtenue est reprise également dans une installation à charbon actif ou un bain d'huile. Dans certains cas où la teneur en ester est élevée, ce produit doit être traité ensuite, de nouveau en continu, dans une troisième colonne avec une lessive de soude.

La lessive, servant pour la neutralisation et la saponification, des colonnes I et II se compose, en général, de solutions aqueuses d'hydroxydes ou de carbonates de métaux alcalins et dans certains cas aussi, de métaux alcalino-terreux. La concentration est en général comprise entre 2 et 50, surtout entre 5 et 20 %. On peut faire un recyclage, éventuellement avec addition d'une certaine quantité de lessive fraîche. Dans certains cas, on peut employer dans la colonne de saponification II (et si c'est nécessaire aussi dans la colonne III), une lessive alcoolique (par exemple dans l'éthanol ou le méthanol), auquel cas, dans ces conditions, on a l'avantage d'avoir une extraction simultanée des composés en O₂ hors du mélange avec les hydrocarbures.

Le traitement des mélanges alcools-eau recueillis dans les bouilleurs des colonnes I et II (éventuellement aussi III) a lieu par simple distillation des composés oxygénés dissous dans la phase aqueuse. Les sels des acides monocarboxyliques aliphatiques peuvent être récupérés par évaporation. Mais on

peut aussi réaliser une décomposition par exemple avec l'acide sulfurique, auquel cas on obtient des acides gras organiques avec un nombre d'atomes de carbone compris entre 2 et 6.

La décomposition, en hydrocarbures et alcools, du produit de tête quittant la colonne I, a lieu de la manière connue.

Dans le mode opératoire par extraction, on utilise, particulièrement avantageusement, comme agents d'extraction, des alcools ou des cétones avec un nombre d'atomes de carbone C_3 ou C_6 , éventuellement en mélange avec jusqu'à 5 % d'eau. La sélectivité de ces agents d'extraction est au moins aussi grande que celle du méthanol, cependant le pouvoir dissolvant pour les alcools à extraire est notablement meilleur. Cette manière de réaliser l'extraction est la manière normale. On peut opérer aussi bien en continu qu'en discontinu. Le traitement de l'extrait a lieu ensuite suivant les procédés bien connus dans cette technique.

Le traitement des produits de tête de la fraction I peut souvent être avantageusement conduit de telle sorte que les alcools présents sont transformés, par des aldéhydes à bas point d'ébullition, en acétals (demande correspondante déposée en France le 9 mars 1951 pour « Procédé pour la séparation d'alcools à partir de mélanges avec d'autres composés organiques, en particulier à partir des produits de l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone » qui peuvent être alors séparés, en utilisant des agents d'extraction indiqués ci-dessus, des hydrocarbures présents également dans le mélange.

Les produits organiques liquides de la colonne II (et également de la colonne III) sont traités également de la manière bien connue comme on l'a déjà indiqué. Ici le procédé par extraction s'est révélé comme particulièrement avantageux en utilisant le méthanol et ses homologues ainsi que le glycol et ses homologues, souvent avec addition d'un peu d'eau. Il est avantageux, dans des cas particuliers, d'utiliser des mélanges d'alcools mono et poly-hydroxylés (2 et 3 hydroxyles).

Du genre de produit à décomposer dépend le fait que l'extraction est conduite à température et pression élevées.

Le mode opératoire décrit ci-dessus se rapporte non seulement aux mélanges provenant de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone mais peut, évidemment, être appliqué aussi à des mélanges d'une autre origine, par exemple provenant de l'oxosynthèse ou des combinaisons avec des synthèses primaires. Les lessives aqueuses ou hydroalcooliques sont traitées, de la manière bien connue, par distillation ou extraction. Le mode opératoire suivant l'invention est expliqué plus en détail dans l'exemple ci-après.

Exemple. — Sur un catalyseur au fer, formé de 100 parties de Fe, 5 parties de Cu, 10 parties

de CaO, ainsi que 8,1 parties de carbonate de sodium, calculées en K_2O , qui a été préparé par précipitation des nitrates correspondants à l'aide d'une solution chaude de carbonate de sodium à un pH de 9,2 et lavage partiel subséquent, on fait passer du gaz à l'eau à une température de 214° à une pression de synthèse de 10 atm, avec un débit de gaz de 150 litres par litre de catalyseur et par heure. On renvoie, par volume de gaz frais, 2,5 volumes de gaz résiduaire quittant le four de synthèse. Le taux de transformation $CO + H_2$ s'élève à 59 %.

Le traitement analytique du produit primaire obtenu donne, dans la zone d'ébullition de $30-200^\circ$, environ 55 % d'alcools à côté de faibles quantités de composés oxygénés ainsi que des hydrocarbures oléfiniques et paraffiniques. Dans la fraction passant entre 200 et 320° , on a trouvé 40 % d'alcools ainsi que 4 % d'esters à côté également de faibles quantités d'acides de cétones et d'hydrocarbures aliphatiques. La fraction passant au-dessus de 320° contient 20 % d'esters à côté de 5 % d'alcools, le reste est composé d'hydrocarbures.

L'eau de réaction formée donne, par traitement par distillation, une teneur de 28 % en alcools, principalement de l'alcool éthylique à côté de quantités notables d'alcools propylique, butylique ainsi que de petites quantités d'alcool méthylique et contient en outre environ 5 % d'acides, principalement de l'acide acétique, et en plus encore de faibles quantités de cétones et d'aldéhydes.

Ce produit primaire traverse, après avoir quitté le four de synthèse, un séparateur qui est maintenu à 150° . Il se forme alors une phase liquide (fraction 1). Les autres produits quittent le séparateur à l'état gazeux (fraction 2). Dans la fraction 1 liquide, il y a environ 8 % des produits de synthèse avec un domaine d'ébullition supérieur à 320° , à côté d'environ 3,5 % de produits bouillant entre 200 et 320° et 1,0 % bouillant entre 100 et 200° .

Dans la colonne de saponification 1, on saponifie ce produit en continu, sous une pression de 8 atm, de telle sorte que le transport depuis le séparateur à liquide à la colonne de saponification peut avoir lieu grâce à la différence de pression de 2 atm. Là, s'écoulent, de haut en bas, une lessive de soude à 15 % et, de bas en haut, le mélange primaire à saponifier. En outre, dans cette colonne, a lieu la neutralisation de petites quantités d'acides libres présents dans la fraction 1. La lessive est renvoyée dans le circuit, en alimentant, en continu, de petites quantités de lessive fraîche et en soutirant des quantités correspondantes de lessive usée à la base de la colonne.

Le produit de tête, saponifié, de la colonne de saponification 1 est ensuite refroidi, détendu et ne contient encore que des alcools et des hydrocarbures à côté de petites quantités de cétones et d'aldéhydes.

Les alcools sont séparés des composés organiques restant par acétalisation en utilisant de l'aldéhyde propionique ainsi que de petites quantités d'acide chlorhydrique comme agents de condensation, les acétals formés étant ensuite extraits, au moyen de propanol, des composés restants. De l'extrait au propanol, on élimine par distillation d'abord l'aldéhyde propionique et le propanol en excès et ensuite le mélange d'acétals restant est transformé, par addition de petites quantités d'acide chlorhydrique concentré, en alcools et aldéhyde propionique. Ce dernier est éliminé, en continu, par distillation. Dans le traitement, subséquent par distillation, des alcools restants, on obtient un degré de pureté de 97 à 98 %.

Le mélange des produits sortant gazeux du séparateur chaud avec les gaz s'échappant (fraction 2) est formé de 63,5 parties de composés passant entre 30 et 200°, 22 parties passant entre 200 et 320° ainsi que deux parties bouillant au-dessus de 320°. Il contient, en outre, l'eau de réaction, les composés oxygénés solubles à l'eau ainsi que les composants hydrocarbonés gazeux dans les conditions normales. Ce mélange total est introduit à la base de la deuxième colonne de saponification ou colonne de neutralisation et se déplace de bas en haut tandis que, inversement, s'écoule, de haut en bas également, une lessive de soude, à 15 % pour la neutralisation des acides libres présents ici en quantité assez grande ainsi que des quantités assez faibles d'esters. La phase aqueuse est soutirée, en continu, à la base de la colonne et renvoyée, dans le circuit, après addition de petites quantités de lessive fraîche. La phase aqueuse soutirée est traitée, par distillation, de la manière bien connue, pour l'obtention des composés oxygénés dissous dans celle-ci.

La phase huileuse, formée en tête de la colonne de saponification, est introduite, en continu, dans un séparateur, tandis que le gaz restant et les composés organiques gazeux passent après refroidissement dans une allonge. Ici, se sépare la totalité des composés organiques liquides à la température ambiante, à côté de petites quantités d'eau. Les hydrocarbures gazeux ainsi que le mélange $CO + H_2$ non transformé passent, en partie, comme gaz recyclé, dans le four, le reste passe dans une installation à charbon actif travaillant sous pression, dans laquelle on peut récupérer encore de petites quantités de composés oxygénés ainsi que la totalité des huiles.

Le produit de tête de la colonne II, ainsi que le produit provenant du séparateur à froid sont traités, de la manière bien connue, par extraction au méthanol, dans une installation à 7 étages, avec addition de quantités relativement petites d'eau à chaque étage. L'extrait au méthanol contient pratiquement la totalité des composés oxygénés, principalement des alcools à côté de petites quantités de cétones et

d'aldéhydes. Le mélange d'hydrocarbures extrait est pratiquement exempt de composés oxygénés.

Dans le traitement par distillation de l'extrait au méthanol, on peut récupérer les alcools extraits à un degré de pureté élevé. En se basant sur les données analytiques, on a trouvé un degré de pureté de 96-99 %.

Dans le dessin annexé, représentant le schéma de montage de l'installation établie pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention, les références ont les significations données par le tableau suivant :

- 1° Séparateur chaud, température environ 150° C;
- 2° Colonne de saponification et neutralisation pour produits bouillant au-dessus de 130-170° C;
- 3° Colonne de saponification et neutralisation pour composants bouillant au-dessous de 130-170° C;
- 4° Réfrigérant à circulation d'eau;
- 5° Récipient sous pression;
- 6° Vanne pour évacuation des produits condensés en 1°;
- 7° Vanne pour évacuation de la lessive résiduelle, des composés oxygénés, de l'eau, des sels d'acides gras de la colonne 3, éventuellement pour recyclage;
- 8° Vanne pour évacuation des composés gazeux;
- 9° Vanne pour évacuation de la lessive résiduelle, des composés oxygénés, des sels d'acides gras et de l'eau de la colonne II, éventuellement pour recyclage;
- 10° Évacuation du produit primaire saponifié pour traitement ultérieur;
- 11° Amenée du produit primaire;
- 12° Évacuation du premier flux partiel;
- 13° Évacuation du deuxième flux partiel;
- 14° Amenée de lessive;
- 15° Amenée de lessive;
- 16° Évacuation du produit saponifié primaire liquide pour extraction par le méthanol ou le glycol;
- 17° Évacuation des composés gazeux de la colonne de saponification III;
- 18° Évacuation du produit liquide du récipient sous pression 5 pour traitement commun après détente par le produit saponifié liquide de la colonne II;
- 19° Évacuation du produit liquide du récipient sous pression 5 pour traitement commun par le produit primaire saponifié de la colonne de saponification III par extraction par le méthanol ou le glycol;
- 20° Évacuation du gaz résiduel pour recyclage et absorption par charbon actif sous pression.

RÉSUMÉ

La présente invention a pour objet un procédé pour le traitement de produit à teneurs élevées en composés oxygénés, procédé présentant les caractéristiques suivantes considérées isolément ou en combinaison :

- 1° Le produit total est décomposé en deux fractions dont l'une contient plus de 50 % de préfé-

rence plus de 80 % de produits passant au-dessus de 130-170°, de préférence au-dessus de 140-155° (fraction 1), tandis que l'autre renferme les composants correspondants bouillant au-dessous de cette température (fraction 2), les deux parties étant ensuite soumises séparément à une neutralisation et une saponification, de telle sorte que, pour la fraction 1, la neutralisation et la saponification ont lieu principalement en phase liquide, tandis que les produits de la fraction 2 sont soumis au même traitement principalement à l'état gazeux;

2° La saponification des deux fractions a lieu à des pressions comprises entre 5 et 50 kg/cm², principalement 10-30 kg/cm² et à des températures comprises entre 120 et 170°, de préférence 130-150° C;

3° Dans l'extraction des produits de saponification de la fraction 1, on emploie, comme agent d'extraction, des alcools ou des cétones en C₃-C₆ ou leurs mélanges, éventuellement mélangés avec 5 % d'eau;

4° La fraction 1 est traitée de telle sorte que les alcools présents sont transformés, à l'aide d'aldéhydes à bas point d'ébullition, en acétals qui peuvent être séparés des hydrocarbures, présents également dans le mélange, en utilisant un agent d'extraction.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT et
Société dite : IARIGI GESELLSCHAFT FÜR WÄRMETECHNIK M. B. H.

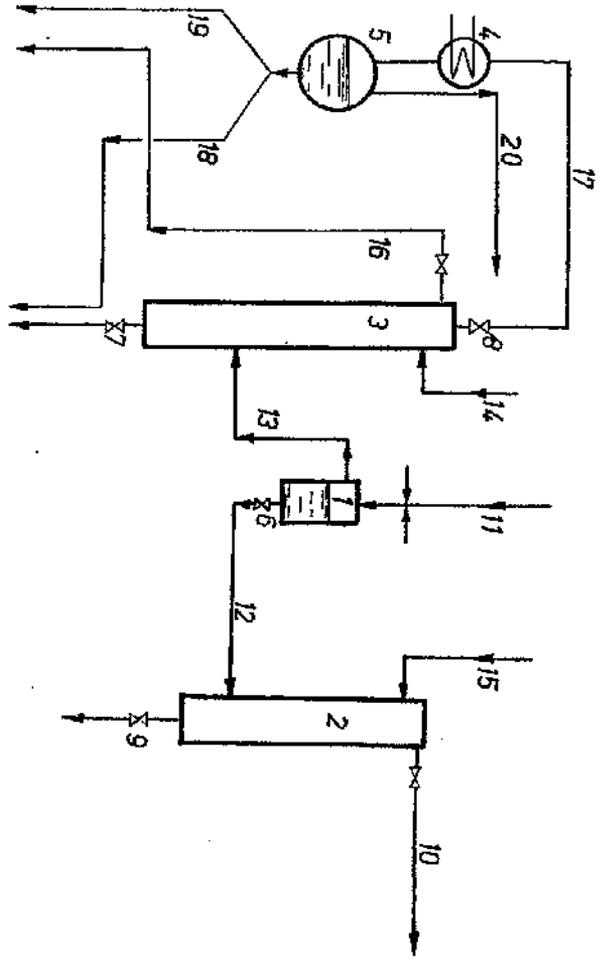
Par procuration :

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

N° 1.069.625

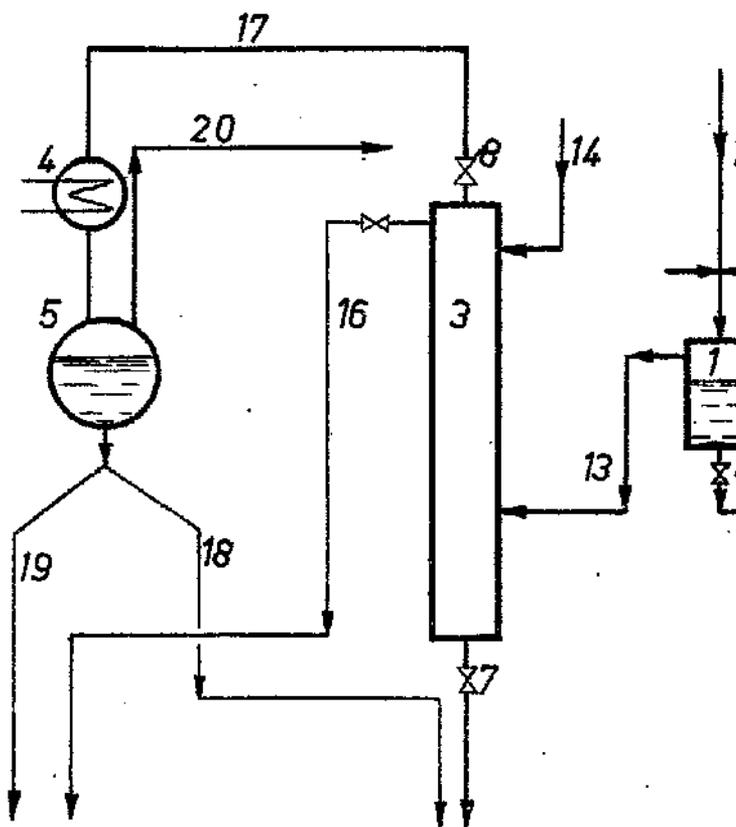
Société dite : Ruhrchemie Aktiengesellschaft
et Société dite : Lurgi Gesellschaft für Verfahrenstechnik m. b. H.

Pr. unique



N° 1.069.625

Société dite : Ruhrchem
et Société dite : Lurgi Gesellscha



lite : Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Lurgi Gesellschaft für Wärmetechnik m. b. H.

Pl. unique

