

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE.

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 837.251

3813



Procédé pour préparer des acides gras par oxydation d'hydrocarbures paraffiniques.

Société dite : VEREINIGTE OELFABRIKEN HUBBE & FARENHOLTZ résidant en Allemagne.

Demandé le 28 avril 1938, à 15^h 5^m, à Paris.

Délivré le 3 novembre 1938. — Publié le 7 février 1939.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 29 décembre 1937. — Déclaration du déposant.)

Pour la préparation d'acides gras par oxydation d'hydrocarbures aliphatiques ce sont surtout des sels du manganèse qu'on a proposés comme catalyseurs. Suivant d'autres procédés on emploie comme catalyseurs les éléments du huitième groupe. D'autre part on a proposé d'effectuer l'oxydation en présence d'alcalis ou de mélanges de composés des métaux alcalins et alcalino-terreux, magnésium compris, d'une part et de composés des métaux terreux ou lourds d'autre part. Suivant une autre proposition on emploie comme catalyseur des acides, comme l'acide oléique, l'acide naphthénique ou le produit d'oxydation de la paraffine.

Comparativement à ces procédés on apporte suivant la présente invention une amélioration à l'opération d'oxydation en employant comme catalyseur un mélange d'acides organiques à poids moléculaire relativement élevé, particulièrement d'acides gras, d'acides résiniques et d'acides naphthéniques, et de composés de métaux des groupes 6, 7 ou 8 du système périodique et en n'ajoutant à la matière première avant le commencement du traitement d'oxydation qu'une partie seulement du mélange de catalyseurs, le restant du catalyseur étant ajouté au cours de la réaction. A ce catalyseur on peut ajouter en outre des composés de métaux alcalins

ou alcalino-terreux, y compris le magnésium. Ces adjuvants sont particulièrement efficaces lorsqu'on les emploie sous forme de sels d'acides gras ou d'acides résiniques, de carbonates ou de bicarbonates ou de mélanges de ces substances.

Comme acides organiques à poids moléculaire relativement élevé on envisagera par exemple les acides gras, résiniques ou analogues naturels, utilement sous forme pure; ou des acides gras ou autres synthétiques, par exemple des fractions de distillation des acides gras synthétiques ou encore des résidus de la distillation d'acides gras synthétiques ou naturels, dans la mesure où ces résidus renferment encore des acides gras libres ou lactonisés. On peut naturellement employer des mélanges de ces matières. Comme composés des métaux des groupes 6, 7 ou 8 on peut avantageusement employer des sels gras, résiniques ou naphthéniques, par exemple du stéarate de manganèse, du résinate de cobalt, du naphthénate de fer ou leurs mélanges. Mais il est également possible d'ajouter ces métaux sous forme de composés inorganiques, par exemple de chlorure de fer. La présence simultanée des dits acides et composés métalliques dans le catalyseur suivant la présente invention a pour conséquence, contrairement à toute

Prix du fascicule : 10 francs.

attente, que même lorsqu'on opère avec des charges considérables la réaction s'amorce aussitôt après que la température de réaction a été atteinte et que la formation d'oxa-
 5 cides et d'acides gras oxygénés insolubles dans l'éther de pétrole est réprimée dans une très large mesure. La réaction se déroule en une fraction du temps qui est nécessaire lorsque, de façon connue, on emploie comme
 10 catalyseur des acides organiques à poids moléculaire relativement élevé. De plus et malgré l'emploi de quantités plus faibles de catalyseur, la consommation d'oxygène ou d'air est très faible, puisqu'il suffit d'environ
 15 le double de la quantité théorique, surtout lorsqu'on amène un courant gazeux à traverser successivement plusieurs récipients de réaction. Les températures de réaction les plus favorables sont comprises entre
 20 environ 90 et 150° C.

L'oxydation peut s'effectuer par exemple dans des récipients munis d'agitateurs, auquel cas les pales pourvues d'ouvertures de
 25 l'agitateur fouettent en succession rapide la couche gazeuse et la couche liquide. Mais on emploie aussi d'autres dispositifs qui permettent également de brasser d'une manière satisfaisante le liquide et le gaz.

Suivant l'invention, c'est de préférence
 30 une portion relativement considérable de l'ensemble du catalyseur, environ un à deux tiers, qu'on ajoutera avant le commencement de la réaction à la matière qu'il s'agit d'oxyder. Quant au reste, on peut l'ajouter en
 35 une seule fois à un stade ultérieur de l'opération ou par petites quantités à des moments différents ou encore d'une manière ininterrompue. Il suffit en général de diviser le catalyseur en deux portions et d'ajouter la
 40 seconde à peu près au moment où l'on a atteint un indice d'acide compris entre environ 60 et 120, de préférence avant que le mélange de réaction commence à prendre une couleur foncée. Lorsqu'on ajoute le cataly-
 45 seur par petites quantités, par exemple à des intervalles de deux à trois heures, ou lorsque l'adjonction de la quantité restante a lieu sans interruption, on peut conduire l'opération d'oxydation de manière que l'éleva-
 50 tion des indices d'acide ou des indices de saponification demeure pratiquement constante tant que dure l'oxydation et jusqu'à

ce qu'elle soit parvenue au degré désiré. Il ne se produit alors un ralentissement que lorsque la teneur en acides gras et en sub-
 55 stances saponifiables a atteint environ 90 % du mélange de réaction. D'autre part, ce dernier conserve une couleur très claire et ne présente aucune tendance à se résinifier. L'adjonction du catalyseur en plusieurs fois
 60 permet donc de réprimer davantage encore la formation d'oxacides et d'acides gras oxygénés ainsi que leur tendance à se polymériser

On a trouvé d'autre part que, lorsqu'on
 65 emploie le catalyseur mixte suivant l'invention, on peut également parvenir à pousser la réaction jusqu'à 90 % d'acides gras et même plus dans le cas où les portions de catalyseur ajoutées au cours de la réaction
 70 sont constituées uniquement par des composés des métaux des groupes 6, 7 ou 8 du système périodique ou des mélanges de ces substances entre elles ou avec des composés alcalins, alcalino-terreux ou magnésiens. Il
 75 suffit donc que la portion de catalyseur ajoutée avant le commencement de la réaction et assez abondamment mesurée renferme suivant le principe de l'invention une certaine
 80 dose d'acides gras, résiniques ou naphténi-ques. Même en ce cas les acides gras formés dans la première phase de l'oxydation produisent, conjointement aux dites portions de catalyseurs ajoutées après-coup, l'accélération
 85 désirée dans le cours subséquent de l'oxydation, tandis que lorsqu'on a ajouté au début de la réaction un mélange de catalyseurs ne contenant pas d'acides libres à poids moléculaire élevé on n'obtient qu'une oxydation
 90 relativement lente, ce qui exclut la possibilité de poursuivre la réaction jusqu'à une teneur de 90 % en acides gras à cause d'une résinification qui intervient de bonne heure.

En conséquence, pour obtenir les résultats les plus favorables, il importe que la
 95 portion de catalyseur ajoutée avant le commencement de la réaction soit calculée d'une façon assez généreuse surtout sous le rapport de sa teneur en acides organiques libres à poids moléculaire relativement élevé. Lors-
 100 qu'on emploie des appareils permettant de réaliser un mélange intense entre la matière à oxyder et par exemple de l'air comprimé on opérera utilement avec deux à quatre fois

la quantité théorique d'air.

La quantité de catalyseur employée est en général comprise entre 0,1 et 1,5 % de la quantité d'hydrocarbures. La dose minimum nécessaire pour une matière première donnée sera utilement déterminée par un essai préliminaire.

Comme constituants du mélange de catalyseurs on envisagera par exemple le stéarate de manganèse, le palmitate de manganèse, l'oxalate de manganèse, les composés correspondants du cobalt, le stéarate de magnésium, mais aussi des composés inorganiques comme le chlorure de manganèse, le chlorure de fer, les bichromates, le nitrate d'uranyle, le carbonate de sodium, etc., ainsi que l'acide stéarique, l'acide linoléique et d'autres acides gras ou résiniques à poids moléculaire élevé. Un catalyseur mixte particulièrement convenable se compose par exemple de 3 à 6 parties de stéarate de manganèse, de 1 à 3 parties de stéarate de magnésium, de 1 à 2 parties de carbonate de sodium ou de bicarbonate alcalin et de 1 à 3 parties d'acide stéarique ou d'acides gras synthétiques à poids moléculaire relativement élevé. Comme il a été indiqué, on peut réduire ou supprimer complètement la dose d'acide gras pour les portions de catalyseur ajoutées au cours de l'oxydation. Cependant, on a constaté que la seule adjonction par exemple de composés alcalins à un stade ultérieur de l'opération n'a plus le pouvoir d'accélérer la réaction ou de la remettre en train, tandis que l'adjonction par exemple d'un mélange de stéarate de manganèse et de chlorure de fer au même instant provoque une reprise si tumultueuse de la réaction qu'on obtient une élévation rapide des indices d'acide et qu'il y a lieu d'intensifier d'une manière correspondante la réfrigération ou l'élimination de la chaleur de réaction.

Alors que, la dose de catalyseur étant ajoutée en totalité avant le commencement de l'oxydation, il peut déjà se produire un brunissement et une résinification des produits d'oxydation lorsque leur teneur en acides gras s'est élevée au cours de l'oxydation jusqu'à environ 75 %, lorsqu'on ajoute le catalyseur par portions et qu'on interrompt l'oxydation au moment où cette teneur d'environ 75 % est atteinte on obtient un produit

qui se distingue par une teneur extrêmement faible en oxacides insolubles dans l'éther de pétrole, en acides gras oxygénés, etc. Cette forme d'exécution du procédé suivant la présente invention permet donc, grâce à cette interruption de l'oxydation lorsque les produits d'oxydation renferment environ 70 à 80 % d'acides gras, d'obtenir des produits relativement purs. D'autre manière, si l'on n'exige pas des produits aussi purs, on peut poursuivre l'oxydation très loin jusqu'à des teneurs supérieures à 90 % en substances oxydées, résultat qu'il était jusqu'à ce jour impossible d'atteindre en service pratique.

Il est vrai qu'en combinaison avec l'emploi d'autres catalyseurs ou de procédés d'oxydation fonctionnant au moyen d'oxydes de l'azote on a déjà proposé d'interrompre prématurément l'oxydation afin de diminuer la quantité de sous-produits indésirables présents dans le produit final. D'autre part on a déjà indiqué aussi dans les textes de l'oxydation d'hydrocarbures paraffiniques au moyen d'air ou analogue certains catalyseurs peuvent être ajoutés par portions au cours de l'oxydation. Au contraire de cela et dans le cas du présent procédé, l'emploi d'un catalyseur mixte contenant des acides organiques libres à poids moléculaire relativement élevé en combinaison avec l'adjonction par portions permet pour la première fois de pousser l'oxydation jusqu'à une teneur de 90 à 95 % d'acides gras ou, si l'on interrompt prématurément l'oxydation, d'obtenir un produit sensiblement plus pur que ce n'était possible suivant les procédés connus.

Un autre avantage du présent procédé réside en ce que, le catalyseur étant ajouté par portions, il est possible d'opérer à une température de réaction sensiblement inférieure à celle qui est nécessaire lorsque l'adjonction s'effectue en une seule fois. On parvient par exemple sans difficulté, en poussant rapidement l'oxydation, à maintenir des températures de réaction de 95° C. et moins et à réprimer ainsi plus complètement encore des réactions secondaires comme la formation d'oxacides.

Quant à ce qui subsiste à l'état non oxydé de la matière première (la fraction non sapo-

nifiable), après en avoir retiré les acides gras formés on peut le soumettre à nouveau à l'oxydation, qu'on effectuera de préférence par le procédé suivant la présente invention.

5 De même, lors de l'oxydation de cette matière par le présent procédé, on obtient les avantages précédemment indiqués. Comme c'est surtout l'élimination nécessaire des fractions non saponifiables qui rend coûteuse et compliquée la préparation d'acides gras par oxydation d'hydrocarbures paraffiniques, on réalise en opérant suivant la présente invention une simplification et une économie puisqu'une oxydation effectuée en une seule fois suffit pour qu'on obtienne un produit dont seules des fractions relativement minimales doivent être retirées et le cas échéant soumises à un complément d'oxydation.

20 *Exemple 1.* — On a traité à une température d'oxydation de 120° C., 150 kg. de composé de paraffine, obtenu lors de la production d'hydrocarbures par réaction catalytique de l'hydrogène avec le monoxyde de carbone d'après la synthèse de Fischer-Tropsch au moyen d'un catalyseur mixte composé de 78,5 % de composés manganésiens et alcalins solubles dans la graisse et de 21,5 % d'acide stéarique.

30 On n'a ajouté avant le commencement de la réaction que l'acide stéarique ainsi que 43 % des composés métalliques solubles dans la graisse. Le reste de ces derniers a été adjoint au bout de 12 heures. Après 27 heures de traitement l'indice d'acide était de 175,3.

40 *Exemple 2.* — A 150 kg. de pâte de paraffine bouillant aux températures supérieures à 320° C. on a ajouté au commencement un mélange composé de 1/3 de composés manganésiens solubles et de 2/3 d'acides gras supérieurs. La proportion totale d'accélérateur était au début de 0,23 %. Au cours de l'oxydation on a ajouté encore 0,4 % de catalyseur, en opérant en huit fois. Six de ces portions étaient constituées alternativement par des composés alcalins et des composés de métaux lourds. Les deux dernières étaient des mélanges solubles dans l'huile de métaux des groupes 6 à 8 du système périodique. Après les six premières heures on est parvenu à maintenir la température

en permanence au-dessous de 110° C. et, après adjonction des composés solubles dans l'huile des groupes 6 à 8, à l'abaisser jusqu'à 93,5° C. Malgré cela l'augmentation de l'indice d'acide en 3 heures a été en moyenne de 15. On a obtenu en 33 heures un indice d'acide de 159,2. Le produit d'oxydation était presque incolore.

60 Les composés de métaux lourds étaient constitués par des sels de manganèse, de fer et de cobalt, et cela dans le rapport de 1/5 de sels de fer et de 4/5 de sels de manganèse et de cobalt en parties égales. Ces sels étaient des mélanges en rapport de 1 : 1 de chlorures et de carbonates.

70 *Exemple 3.* — On a oxydé la même quantité de pâte de paraffine à une température de 125° C. au moyen d'air. Au bout de 26 heures le rendement en acides gras était de 92,5 %. Comme catalyseur on a employé du palmitate de manganèse, en ajoutant tout d'abord 45,5 % de la quantité de palmitate de manganèse employée au total en mélange avec la même quantité d'acide stéarique, tandis que le reste était ajouté sans adjonction d'acide stéarique ou analogue en deux portions chacune de 27,25 % dans le courant de l'oxydation.

RÉSUMÉ :

1° Procédé pour préparer des acides gras par oxydation catalytique d'hydrocarbures paraffiniques, consistant à employer comme catalyseur des sels des métaux des groupes 6, 7 ou 8 du système périodique conjointement à des acides organiques à poids moléculaire relativement élevé, tels que les acides gras, résiniques ou naphthéniques, le cas échéant en présence de composés des alcalis ou des terres alcalines, y compris le magnésium et qu'on n'ajoute à la matière première avant le commencement du traitement par oxydation qu'une partie du mélange de catalyseurs, le restant de ce dernier étant ajouté au cours de la réaction;

2° La proportion de catalyseur ajoutée avant le commencement de la réaction est d'environ 1 à 2 tiers, avantageusement de 50 à 70 %, de la quantité de catalyseur employée au total;

3° Seul le mélange de catalyseurs ajouté avant la réaction ou au début de celle-ci renferme de l'acide libre à poids moléculaire

relativement élevé, tandis qu'aux stades ultérieurs on ajoute des composés des métaux des groupes 6 à 8 ou leurs mélanges avec des composés alcalins, alcalino-terreux ou magnésiens;

5 4° L'adjonction du restant de catalyseur après que la réaction a été amorcée a lieu de façon continue;

10 5° L'adjonction des portions de catalyseur s'effectue de manière que l'augmentation des indices d'acide au cours de périodes égales demeure constante durant la totalité de l'opération;

15 6° On interrompt prématurément l'oxy-

7° On opère dans des conditions d'oxydation très modérées à des températures inférieures à 120 C.;

8° A titre de produits industriels nouveaux, les acides gras préparés par le procédé ci-dessus défini par oxydation d'hydrocarbures paraffiniques.

Société dite :
VEREINIGTE OELFABRIKEN HUBBE
& FARENHOLTZ.

Par représentation :
BLÉRY.