

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 842.219

1245

Procédé pour halogéner des hydrocarbures.

Société dite : I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 17 août 1938, à 14^h 51^m, à Paris.

Délivré le 27 février 1939. — Publié le 8 juin 1939.

(2 demandes de brevet et de brevet additionnel déposées en Allemagne : brevet, le 2 septembre 1937 ; brevet additionnel, le 2 septembre 1937. — Déclaration du déposant.)

Il est connu de transformer des hydrocarbures comme la paraffine, le pétrole lampant, les huiles lubrifiantes, etc., par traitement au moyen d'halogène et d'anhydride sulfureux, sélénieux ou tellureux dans la phase liquide en produits où l'halogène se trouve sous forme hydrolysable et qu'on considère comme des halogénures d'esters de l'acide sulfureux. Si l'on part en cela d'hydrocarbures qui contiennent des composés oléfiniques ou oxygénés il se forme, en outre des halogénures d'esters sulfureux en question, des composés où l'halogène est présent à l'état insaponifiable et qui, soumis à un traitement saponifiant, forment des huiles sans valeur insolubles dans l'eau.

Cet inconvénient se produit en particulier aussi lorsqu'on emploie des substances qu'on a obtenues par hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone sous pression sensiblement normale ou par déshydratation de produits de l'hydrogénation catalytique sous pression des oxydes du carbone.

Or, on a trouvé qu'on peut obtenir d'une manière avantageuse et avec de bons rendements des substances intéressantes sans qu'il se forme en même temps de quantités notables de produits contenant de l'halogène non hydrolysable, en employant comme matières premières pour le traite-

ment au moyen d'halogène et d'anhydride sulfureux, sélénieux ou tellureux, les substances susceptibles d'être obtenues par hydrogénation catalytique des oxydes du carbone sous pression normale ou élevée ou leurs produits de déshydratation ou les produits de polymérisation tirés de ces derniers après hydrogénation.

Cette hydrogénation peut s'effectuer de manière connue sous pression ordinaire ou élevée, avantageusement à température élevée et en présence de catalyseurs d'hydrogénation. Comme tels peuvent servir des catalyseurs métalliques comme le nickel, le cobalt, le cuivre, etc., et d'une façon particulièrement avantageuse les catalyseurs réfractaires à l'empoisonnement utilisables dans l'hydrogénation de pétroles, goudrons et autres, par exemple les oxydes ou les sulfures des métaux des groupes 6 ou 8 du système périodique. On peut utiliser aussi des mélanges de substances agissant catalytiquement soit entre elles soit avec d'autres adjuvants convenables.

Les produits de l'hydrogénation des oxydes du carbone effectuée sans pression fortement élevée contiennent comme impuretés principalement des aldéhydes, des cétones et de petites quantités d'oléfines. Ces constituants gênants sont transformés

lors du traitement hydrogénant subséquent en hydrocarbures exempts d'oxygène et saturés.

Lors de l'hydrogénation des oxydes du carbone on obtient principalement des composés oxygénés, tels que des alcools, des aldéhydes et des cétones, composés qui, lors du traitement au moyen d'hydrogène avec élimination de l'oxygène, deviennent propres à l'exécution de l'halogénéation en présence d'anhydride sulfureux, etc.

De même, les produits de déshydratation des substances susindiquées et les produits de polymérisation qu'on en peut tirer sont transformés par l'hydrogénation en hydrocarbures qui conviennent remarquablement pour l'halogénéation.

Le traitement complémentaire hydrogénant peut s'effectuer avec des produits bouillant dans une zone de températures relativement étendue, mais pour des fins spéciales il peut être préférable de soumettre à l'hydrogénation complémentaire des fractions plus étroites, ou de scinder d'abord en fractions les produits complétement hydrogénés bouillant dans une zone de températures relativement large et de soumettre à l'halogénéation en présence des anhydrides sulfureux, sélénieux ou tellureux les fractions obtenues d'une manière ou d'une autre.

On a trouvé qu'on peut également employer d'une façon avantageuse comme matières premières pour le traitement au moyen d'halogène et d'anhydride sulfureux, sélénieux ou tellureux les substances susceptibles d'être obtenues par hydrogénation catalytique des oxydes du carbone sous pression normale ou seulement peu élevées, par exemple de 2 ou 3 atm., qu'on aura débarrassées autrement que par hydrogénation des composés non saturés et oxygénés qu'elles renferment.

On peut les éliminer par des procédés connus en eux-mêmes, ce pour quoi on envisagera en particulier les procédés qui sont classiques dans l'industrie du pétrole. Par exemple, par traitement au moyen d'acide sulfurique concentré, par exemple à la température normale, ou au moyen de substances agissant de façon analogue, et recourant en même temps à un traitement méca-

nique énergique, par exemple dans des agitateurs, on peut effectuer une résinification ou autre transformation des constituants indésirables qu'on peut ensuite éliminer sous forme de résine ou autre. On peut de même effectuer l'épuration par un traitement au moyen de gaz liquéfiés ayant sur les hydrocarbures saturés une action épurante, par exemple au moyen d'anhydride sulfureux liquide. Comme solvants liquides ayant une action sélective on peut utiliser l'éther dichloro-diéthylique, le furfurole, le nitrile acétique, l'aniline, la chlorhydrine éthylique et d'autres substances agissant de façon analogue ayant un pouvoir solvant sélectif pour les constituants oléfiniques et oxygénés à l'effet d'éliminer les constituants indésirables.

L'épuration peut s'effectuer au moyen de produits bouillant dans une zone de températures relativement étendue. Pour des fins spéciales il peut y avoir intérêt à scinder la matière première en fractions bouillant dans des zones de température étroites et à épurer ces fractions, ou bien à scinder le produit épuré en fractions avant de procéder à l'halogénéation en présence des anhydrides du groupe du soufre.

Le traitement au moyen d'halogène et des oxydes du groupe du soufre peut s'effectuer par exemple dans des récipients agitateurs ou dans des tours de réaction pourvues d'éléments de remplissage, auquel cas les gaz seront introduits dans le liquide de réaction, isolément ou ensemble, par exemple au moyen de buses filtrantes. La réaction peut s'effectuer à température basse, normale ou élevée; il y a intérêt à opérer à une température un peu élevée, par exemple de 80°C., ou même à des températures encore plus élevées, par exemple de 80 à 90°C.

Comme l'halogène hydrolysable possède une très grande aptitude à réagir, les produits d'halogénéation obtenues sont susceptibles d'un emploi très étendu. L'halogène hydrolysable est facile à éliminer au moyen d'eau ou de substances agissant de façon basique, comme les alcalis, l'ammoniac, les terres alcalines, les sels agissant de façon alcaline et les bases organiques, sans qu'il se forme de quantités importantes de pro-

duits insaponifiables, comme par exemple des hydrocarbures intacts, ou de produits ou l'halogène existe sous forme insaponifiable. Une saponification, par exemple au moyen d'alcalis, permet de transformer ces produits d'halogénéation en substances solubles dans l'eau dotées d'un grand pouvoir spumigène, mouillant détersif et émulsif. À partir des produits d'halogénéation des fractions épurées qui bouillent aux températures comprises entre environ 220 et 300°C. on peut obtenir des substances capillairement actives particulièrement énergiques. De plus, en faisant réagir lesdits produits d'halogénéation avec des composés renfermant de l'azote ou des groupes oxyhydriles, par exemple avec des bases organiques, des alcools et des phénols, on peut obtenir des substances qu'on peut avantageusement employer comme solvants, amollissants, etc.

Exemple 1. — Transformer par hydrogénation en présence d'un catalyseur aux sulfures de nickel et de tungstène, à une température de 280°C. et sous une pression de 200 atm. une huile obtenue par hydrogénation de l'oxyde de carbone sous la pression atmosphérique, bouillant aux températures comprises entre 180 et 340°C., dont la densité à la température de 20°C. est 0,763 et dont 15% se dissolvent dans l'acide sulfurique contenant du pentoxyde de phosphore en un produit complètement incolore dont rien ne se dissout dans l'acide sulfurique contenant du pentoxyde de phosphore.

Du produit obtenu remplir un tube de réaction placé verticalement et pourvu d'anneaux de Raschig. Dans le produit porté à une température de 60°C. introduire d'en bas par une buse filtrante, de préférence à raison de 2 à 3% en poids par heure, un mélange en parties égales en poids de chlore et d'anhydride sulfureux. Poursuivre l'introduction de ce mélange gazeux jusqu'à ce que le produit de réaction présente à la température de 10°C. une densité de 1,02. Les gaz dissous seront éliminés par création de vide du produit qui renferme 12,5% de chlore hydrolysable au moyen d'alcalis.

On peut modifier la température ainsi que la proportion du mélange gazeux à intro-

duire; par exemple, on peut opérer à une température de 50 à 70°C. et augmenter ou diminuer la dépense de gaz. Les conditions les meilleures dans chaque cas dépendent de la matière première ainsi que du produit final qu'on désire obtenir.

Par saponification du produit de réaction au moyen de la quantité calculée de solution aqueuse de soude caustique, élimination des traces de l'huile non dissoute et concentration par évaporation on obtient un produit à peu près incolore dont les pouvoirs mouillant, détersif et émulsif sont remarquables. Si par contre on emploie un produit qu'on n'a pas épuré ainsi qu'il est dit au paragraphe 1 du présent exemple et qu'on procède à l'halogénéation comme on l'a indiqué ci-dessus on obtient par saponification environ 30% d'huile insoluble dans l'eau et un produit soluble dans l'eau qui est coloré en brun foncé.

Exemple 2. — Scinder en fractions par distillation un produit préparé suivant le paragraphe 1 de l'exemple 1. Traiter comme il est dit au paragraphe 2 de l'exemple 1 la fraction qui bout aux températures comprises entre 220 et 300°C. Par saponification on obtient un produit clair doué d'une forte activité capillaire.

On peut faire réagir le produit d'halogénéation avec des alcoolates ou des phénolates, utilement en présence de diluants, par exemple d'essence. Après élimination du sel minéral formé et du solvant on obtient des liquides visqueux présentant une légère coloration jaune et dont les pouvoirs dissolvant et amollissant sont remarquables.

Exemple 3. — D'un produit obtenu par hydrogénation catalytique sous pression de l'oxyde de carbone isoler par distillation une fraction bouillant dans la zone de températures comprises entre 155 et 160°C. et composée principalement d'alcool iso-heptylique. Déshydrater cette fraction en la faisant passer à une température de 360°C. sur un catalyseur à base d'oxyde d'aluminium. Polymériser le produit formé (principalement de l'iso-heptylène) en le traitant au moyen d'acide sulfurique à 85%, auquel cas il se forme en majeure partie du di-iso-heptylène. Hydrogéner ce produit à une température de 270°C. et sous une pression

de 200 atm. en présence d'un catalyseur en morceaux à base de sulfure de nickel et de sulfure de tungstène. Traiter au moyen d'anhydride sulfureux et de chlore ainsi qu'il a été dit à l'exemple 1 le produit ainsi formé (principalement de l'iso-tétradécane). Le produit de réaction a des propriétés analogues à celles des produits susceptibles d'être obtenus suivant les exemples 1 et 2.

10 Par réaction avec une solution aqueuse de diméthylamine tout en réfrigérant à la glace on obtient un produit qu'on peut utiliser comme solvant et amollissant.

Exemple 4.— Traiter à trois reprises consécutives au moyen chaque fois de 10 % de son poids d'acide sulfurique industriel concentré une huile obtenue par hydrogénation de l'oxyde de carbone sous la pression normale, bouillant aux températures comprises entre 180 et 340°C., dont la densité à la température de 20°C. est 0,763 et contenant 15 % d'oléfines et de composés oxygénés, en s'arrangeant pour effectuer en même temps un brassage intense. Après ce traitement les oléfines et composés oxygénés ont disparu. Laver le produit au moyen d'une solution aqueuse de soude caustique et au moyen d'eau, puis le dessécher s'il y a lieu.

30 Empiler de ce produit un tube de réaction placé verticalement et garni d'anneaux de Raschig, puis le porter à une température de 60°C. Y introduire ensuite d'en bas par une buse filtrante un mélange en parties égales de chlore et d'anhydride sulfureux, à raison utilement de 2 à 3 % en poids par heure du mélange gazeux rapporté au poids de la substance à halogéner. Continuer à introduire le mélange gazeux jusqu'à ce que le produit de réaction ait une densité de 1,08 à la température de 20°C. Par création de vide éliminer les gaz dissous du produit qui renferme 12,8 % de chlore hydrolysable au moyen d'alcalis.

45 On peut modifier la température ainsi que la proportion du mélange gazeux à introduire; par exemple, on peut opérer à une température de 50 ou 70°C. et augmenter ou diminuer la dépense de gaz. Les conditions les meilleures dans chaque cas dépendent de la matière première ainsi que du produit final qu'on désire obtenir.

Par saponification du produit de réaction au moyen de la quantité calculée de solution aqueuse de soude caustique, élimination des traces de l'huile non dissoute et concentration par évaporation on obtient un produit à peu près incolore dont les pouvoirs mouillant, détersif et émulsif sont remarquables. Si par contre on emploie un produit qu'on n'a pas épuré ainsi qu'il est dit au paragraphe 1 du présent exemple on obtient par saponification environ 32 % d'huile insoluble dans l'eau et un produit soluble dans l'eau fortement coloré en brun foncé.

Exemple 5.— Epurer dans des récipients stables à la pression au moyen d'un courant inverse d'anhydride sulfureux, de la façon classique dans l'industrie du pétrole, la fraction bouillant aux températures comprises entre 220 et 300°C. d'un produit susceptible d'être obtenu en hydrogénant de l'oxyde de carbone sous la pression normale. Traiter au moyen de chlore et d'anhydride sulfureux ainsi qu'il a été dit à l'exemple 1 le produit obtenu, débarrassé des impuretés non saturées et oxygénées, auquel cas on obtient un produit possédant des propriétés analogues.

On peut faire réagir le produit d'halogénéation avec des alcoolates ou des phéno-lates, utilement en présence de diluants, par exemple d'essence. Après élimination du sel minéral formé et du solvant on obtient des liquides visqueux présentant une légère coloration jaune et dont les pouvoirs dissolvant et amollissant sont remarquables.

RÉSUMÉ.

1° Procédé pour halogéner des hydrocarbures en employant en même temps de l'anhydride sulfureux, sélénieux ou tellureux, consistant à employer comme matières premières les substances susceptibles d'être obtenues par hydrogénation catalytique des oxydes du carbone sous pression normale ou élevée, ou leurs produits de déshydratation, ou les produits de polymérisation tirés de ceux-ci après hydrogénation.

2° On emploie comme matières premières les substances susceptibles d'être obtenues par hydrogénation catalytique des oxydes du carbone sous pression ordinaire ou seule-

ment peu élevée et qu'on aura débarrassées
autrement que par hydrogénation des com-
posés non saturés et oxygénés qu'elles ren-
ferment.

3° A titre de produits industriels nou- 5
veaux, les produits d'halogénéation d'hydro-
carbures obtenus par le procédé ci-dessus
défini.

Société dite : I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

B. Lévy.