

## MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE ET DU TRAVAIL.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

## BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 870.896

**Procédé pour recueillir les composés organiques oxygénés supérieurs obtenus lors de l'hydrogénation catalytique d'oxydes de carbone.**

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

Demandé le 30 août 1939, à 14<sup>h</sup> 55<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 3 janvier 1942. — Publié le 27 mars 1942.

(a demandes de brevet et de brevet additionnel déposées en Allemagne : brevet, le 30 août 1938; brevet additionnel, le 3 novembre 1938. — Déclaration du déposant.)

Lorsque par hydrogénation catalytique on transforme des oxydes du carbone en composés organiques oxygénés supérieurs, notamment en isobutanol, on recueille une huile brute qui renferme, en dehors des produits, du méthanol et une quantité d'eau correspondant aux composés supérieurs qui se sont formés. Si le traitement complémentaire d'un tel produit de réaction est, par distillation, difficile et comporte des dépenses relativement élevées, c'est parce que les constituants oxygénés supérieurs forment avec l'eau un grand nombre de mélanges bouillant à température constante. Il s'ensuit qu'afin de recueillir les alcools peu volatils et les autres composés organiques, il est nécessaire de déshydrater tout d'abord dans des colonnes spéciales le résidu qui subsiste après l'élimination du méthanol. Il faut de plus que cette distillation éliminatoire s'effectue dans des colonnes de grande efficacité et s'accompagne d'un reflux relativement abondant, c'est-à-dire d'une forte consommation de vapeur, afin d'éviter qu'il se perde d'intéressants produits à poids moléculaire élevé qui forment avec l'eau des mélanges bouillant à des températures peu élevées. Enfin, pour épurer le méthanol de petites quantités

d'hydrocarbures huileux non saturés, il est souvent nécessaire aussi de prendre des mesures spéciales d'ordre distillatoire comportant à leur tour une augmentation de la consommation de vapeur d'eau.

Il est vrai qu'à ce propos on a déjà proposé d'épurer le méthanol par épuisement au moyen de solvants appropriés en présence de sels après son élimination de l'huile brute, mais ce mode opératoire implique lui aussi une très forte consommation de vapeur d'eau, car il se trouve précisément que le méthanol a une très grande chaleur de vaporisation et il est nécessaire en ce cas de le distiller deux fois. Indépendamment de cela, suivant ce procédé, il reste toujours ensuite à déshydrater de façon compliquée, afin d'en tirer les précieux alcools supérieurs, l'huile brute débarrassée du méthanol.

Or on a trouvé qu'on peut d'une manière plus avantageuse, c'est-à-dire sans éliminer au préalable le méthanol ni avoir ensuite à déshydrater de façon compliquée les produits supérieurs, scinder en méthanol, éthanol et eau d'une part et isobutanol et autres composés supérieurs d'autre part le produit de réaction brut contenant des quantités appréciables d'alcools à point

Prix du fascicule : 10 francs.

d'ébullition élevé, en particulier de l'isobutanol, à condition de soumettre ledit produit à un épuisement au moyen d'un solvant possédant un pouvoir dissolvant 5 préférentiel pour les composés à poids moléculaire élevé et d'y ajouter en même temps des substances qui diminuent la solubilité des produits relativement peu volatils, en particulier de l'isobutanol, dans la frac- 10 tion miscible à l'eau.

Lorsqu'on opère de cette manière, le méthanol, qui n'a plus qu'à être éliminé par distillation de la solution aqueuse, est recueilli à l'état très pur tandis que d'autre 15 part les alcools supérieurs, après qu'on en a chassé l'agent d'extraction par distillation, ne renferment généralement plus qu'environ 1,0 à 2,0 % en volume d'eau et peuvent être immédiatement soumis au 20 fractionnement. Pour effectuer l'extraction on ajoute au produit brut des substances qui décalent l'équilibre de répartition des constituants peu volatils entre le méthanol ou l'éthanol aqueux et l'agent d'extraction 25 de façon telle que lesdits constituants peu volatils sont amenés à se dissoudre complètement. Des substances qu'on a trouvées particulièrement convenables sont celles qui ou bien exercent sur les composés oxygénés 30 peu volatils une action précipitante ou bien n'y sont que peu solubles ou y sont insolubles. On envisagera à cet effet et en premier lieu les solutions aqueuses d'électrolytes, en particulier de sels inorganiques, 35 par exemple de chlorure de sodium, de chlorure de potassium, de carbonate de potassium, de nitrate de potassium ou leurs mélanges. On peut également employer des solutions aqueuses de sels d'acides organi- 40 ques, comme l'acétate de sodium ou l'acétate de potassium, ou encore d'autres substances, comme les solutions aqueuses de soude caustique ou de potasse caustique, ou bien leurs mélanges avec des sels d'aci- 45 des inorganiques.

Le titre et la proportion de la solution saline à employer dépendent de la composition du produit de réaction à traiter. Si celui-ci renferme par exemple de 50 grandes quantités de fractions bouillantes aux températures supérieures à 120° C., on peut maintenir faibles le titre et la

proportion de la solution précipitante, qu'il faudra toutefois et en tout cas choisir de façon que pendant l'épuisement aucun 55 dépôt de sel ne puisse avoir lieu par suite de l'action précipitante du méthanol. Dans le cas de sels qui, comme par exemple le carbonate de potassium, ne tendent que peu ou absolument pas à se précipiter, il faut 60 veiller à ce qu'à la fin de l'épuisement le méthanol demeure dans la solution saline aqueuse et ne soit pas précipité par l'action du sel, faute de quoi l'isobutanol se déroberait à la complète extraction. 65

Dans le cas de sels qui possèdent un fort pouvoir précipitant et dont il est possible, à cause de leurs grande solubilité, de former des solutions plutôt concentrées, la proportion de la solution saline à employer sera en général plus faible que celle 70 du produit à épuiser, tandis que dans le cas de sels qui possèdent un pouvoir précipitant plus faible et une moindre solubilité dans l'eau, il faudra parfois employer une plus grande proportion de 75 solution. Le titre de la solution saline dépend de la teneur en eau du produit de réaction à traiter. Comme cette teneur n'est généralement pas supérieure à 25 %, 80 on n'emploiera pas de solutions salines titrant plus de 30 à 35 %.

Pour l'exposé de ces mesures, on a donné dans le tableau ci-après les rendements en 81 extrait tirés au moyen d'isopentane d'après les indications de l'exemple 1 ci-après d'une seule et même huile brute renfermant 24 % de constituants relativement peu volatils, en employant en proportions diverses des adjuvants de natures également 9 diverses.

(Voir tableau page 3.)

On reconnaît nettement d'après ce tableau l'action surprenante des adjuvants.

Comme agents d'épuisement on envisagera toutes les substances qui possèdent un grand pouvoir dissolvant pour les fractions peu volatiles et un point d'ébullition moins élevé que le leur et qui sont peu ou pas miscibles au méthanol ou à l'éthanol aqueux, par exemple des hydrocarbures, le sulfure de carbone, le tétrachlorure de carbone. Il faut d'autre part qu'ils ne forment pas de mélanges azéotropiques avec

PROPORTION D'HUILE DAVANT EMPLOI		ADJUVANT EN CAS.	CONCENTRATION de la solution saline en o/o en poids.	EXTRAIT OBTENU	
en cmc.	en gr.			en gr.	en o/o en poids.
350	298,9	Néant.	—	40,6	13,6
250	212,4	1600 d'eau.	—	28,0	12,2
325	278,4	325 de solution de carbonate de potassium.	32,5	68,3	23,8
250	212,2	400 de solution de sel ordinaire.	23,5	49,8	23,5
250	212,4	400 de solution de soude caustique.	35,0	50,3	23,7
250	212,3	250 de solution d'acétate de sodium.	36,0	45,6	21,5

les constituants peu volatils, en particulier avec l'isobutanol, ou n'en forment qu'à faible teneur en isobutanol, et qu'ils ne tendent pas non plus à former des émulsions avec le mélange à épuiser. Ces conditions sont toutes remplies d'une manière remarquable par les hydrocarbures aliphatiques qui renferment moins de 7 atomes de carbone.

La proportion d'agent d'épuisement à employer dépend de la teneur en eau qu'on recherche pour les constituants peu volatils extraits. Les constituants peu volatils recueillis contiennent d'autant moins d'eau qu'on emploie davantage d'agent d'extraction. De plus, la teneur en eau dépend de la nature de l'agent d'extraction.

Pour effectuer l'opération, on fait couler le produit brut à épuiser, mélangé avec la quantité nécessaire de solution saline, à contresens de l'agent d'épuisement dans une colonne à contre-courant. L'agent d'épuisement contenant les constituants peu volatils est resté séparé de ceux-ci par distillation et retourne dans le cycle. Les constituants peu volatils peuvent se séparer les uns des autres par distillation fractionnée. La solution saline obtenue lors de l'épuisement est débarrassée du méthanol et de l'éthanol par distillation et s'il y a lieu, ensuite, ramenée par évaporation au titre désiré. A ce propos, il y a intérêt à ne pas ramener par évaporation à la concentration primitive la totalité de la solution saline et au contraire à n'en concentrer fortement qu'une partie qu'on adjoint ensuite dans la proportion convenable à la solution saline extraite débarrassée du méthanol et de l'éthanol.

Au lieu d'opérer sans interruption dans une colonne à contre-courant on peut éga-

lement opérer en discontinu, par exemple en faisant couler le solvant, finement divisé par une plaque filtrante, à travers le mé- 45  
lange de produit et de solution saline qu'il s'agit d'épuiser et en le conduisant dans un récipient où, par distillation, on le débarrasse de l'extrait, après quoi on le réutilise pour un nouvel épauement 50  
après l'avoir condensé dans un refroidisseur.

Suivant le présent procédé, on opère généralement sous pression et à température ordinaire, mais on peut également em- 55  
ployer une pression et une température élevées. S'il y a lieu de débarrasser en même temps le produit brut d'hydrocarbures huileux non saturés éventuellement présents, qui lorsqu'on opère ainsi qu'il vient 60  
d'être dit se trouvent dans les alcools peu volatils obtenus par l'extraction et qui en rendraient le fractionnement difficile, on peut y parvenir également par un simple épauement au moyen d'un solvant. Dans 65  
ce cas, avant de scinder le produit brut en méthanol et eau d'une part et isobutanol et alcools supérieurs d'autre part, on le soumet à un épauement au moyen de petites quantités d'un solvant non miscible à 70  
l'eau sans emploi d'un électrolyte. De cette façon seuls sont extraits les hydrocarbures non saturés et une partie des constituants oxygénés les moins volatils, tandis que l'isobutanol demeure dans l'huile brute. 75  
Comme, au lieu des hydrocarbures non saturés extraits, une certaine quantité de l'agent d'épuisement se dissout dans le produit extrait, il y a intérêt à employer pour l'épauement préparatoire des solvants qui, 80  
tels que le pentane ou le propane, ont un point d'ébullition inférieur à celui du méthanol et qui par suite peuvent facilement

en être séparés sous forme de têtes de distillation.

Les composés organiques oxygénés supérieurs, obtenus par le procédé décrit ci-dessus, peuvent être recueillis à l'état pratiquement anhydre à condition d'éliminer de la solution des composés organiques oxygénés supérieurs dans l'agent d'épuisement qui se forme au cours de l'opération, avant d'en éliminer ledit agent, les constituants miscibles à l'eau en toutes proportions et augmentant la solubilité de l'eau dans les composés oxygénés supérieurs, cette élimination s'effectuant par traitement au moyen d'un solvant.

Comme, en ce qui concerne ces substances provoquant la solubilité de l'eau dans les composés oxygénés supérieurs, il s'agit avant tout de quantités résiduelles de méthanol, on envisagera surtout pour ce traitement complémentaire des solvants qui sont aptes à éliminer le méthanol et qui en même temps — comme l'eau ou les solutions aqueuses d'acides polyvalents — ne sont pas ou ne sont que peu miscibles à l'agent d'épuisement. Des solvants qui conviennent aussi particulièrement bien sont les solutions aqueuses d'électrolytes, en particulier de bases ou de sels d'acides inorganiques; on peut donc les employer aussi bien pour l'extraction des constituants supérieurs de l'huile brute à laquelle il faut procéder tout d'abord que pour le traitement complémentaire de la solution recueillie à cette occasion. Mais surtout on a en ce cas l'avantage supplémentaire de pouvoir effectuer le traitement complémentaire en même temps que l'extraction dans le même appareil. C'est ainsi par exemple que, dans la colonne à contre-courant utilisée suivant l'exemple 2, on peut introduire la solution d'électrolyte de manière que l'agent d'épuisement, après qu'il s'est déjà chargé des constituants supérieurs de l'huile brute et avant qu'il quitte la colonne, soit soumis à l'action de cette solution d'électrolyte. Si par exemple on introduit l'agent d'épuisement dans la partie inférieure de la colonne à contre-courant, d'huile brute à peu près au milieu et la solution d'électrolyte à une distance convenable au-dessus du milieu de la colonne,

la solution des composés oxygénés supérieurs dans l'agent d'épuisement avant de quitter la colonne entre encore en contact extrêmement intime avec la solution d'électrolyte, ce qui a pour effet de lui soustraire les dernières fractions de méthanol. Il en résulte que l'eau dissoute par l'intermédiaire du méthanol dans la solution d'agent d'épuisement en est elle aussi éliminée. Cette solution ne contient alors plus que la quantité qui correspond à la minime action solubilisante des constituants peu volatils qu'elle renferme. Sa teneur en eau est si faible que, lorsqu'on en chasse l'agent d'épuisement, l'eau distille presque complètement avec lui, lors même qu'on a employé un agent d'épuisement qui, comme l'isopentane, forme avec l'eau un mélange azéotropique n'ayant qu'une très faible teneur en eau. Cela fait que les composés organiques oxygénés s'obtiennent pratiquement sous forme presque complètement anhydre.

*Exemple 1.* — Dans un appareil d'épuisement de 700 cme. de contenance et pourvu d'un fond filtrant, introduire 325 cme. d'un produit brut provenant de l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone et contenant, en outre de méthanol et d'eau, des proportions appréciables de constituants peu volatils, ainsi que 325 cme. d'une solution aqueuse à 32,5 % de carbonate de potassium et que 150 cme. d'isopentane (point d'ébullition 27-34° C.). Après une durée d'épuisement de 2 heures, distiller la solution pentanique recueillie dans un appareil d'après Widmer à une température de 40° C. et soumettre à une nouvelle distillation à une température de 36° C. l'isopentane chassé par distillation. Scinder par distillation en fractions distinctes l'ensemble du résidu, qui contient en volume 0,06 % d'eau. La quantité des fractions obtenues concorde bien avec la quantité des fractions qu'on tire du même produit brut sans épuisement, c'est-à-dire par élimination du méthanol suivie d'une déshydratation et d'un fractionnement du résidu.

*Exemple 2.* — Dans une colonne à contre-courant de 2 m. de longueur et de 2,7 cm. de diamètre intérieur, dont la

contenance est de 0,7 litre lorsqu'elle est garnie d'anneaux de remplissage de 5 mm., épuiser au moyen d'isopentane le produit brut en mélange avec une solution aqueuse à 27 % de carbonate de potassium. Le taux d'alimentation horaire est de 0,54 litre d'isopentane, de 0,46 litre de produit brut, de 0,33 litre de solution de carbonate de sodium. On recueille par heure 0,72 litre de solution pentanique et 0,62 litre d'un mélange de solution de carbonate et de méthanol. Ayant chassé l'isopentane par distillation jusqu'à une température de 40° C. on obtient 0,14 litre de produits oxygénés peu volatils renfermant 2,3 % en volume d'eau. Soumettre ces produits à une distillation fractionnée, la fraction aqueuse de tête étant restituée au produit brut ou bien soumise à un épuisement distinct. Distiller dans une colonne la solution aqueuse de carbonate de potassium et de méthanol, auquel cas il passe du méthanol pur avec une petite fraction de queue d'éthanol et de propanol.

*Exemple 3.* — Epurer en le secouant à deux reprises avec 20 % en volume d'hexane chaque fois un produit brut contenant environ 1 à 2 % d'hydrocarbures non saturés, puis l'épuiser en présence de sel, ainsi qu'il a été dit à l'exemple 1. L'isobutanol qu'on retire de l'extract par distillation fractionnée est exempt d'hydrocarbures non saturés.

*Exemple 4.* — Dans la même colonne à contre-courant que dans le cas de l'exemple 2, épuiser tout d'abord sans adjonction de sel au moyen d'isopentane un produit brut contenant environ 1 à 2 % d'hydrocarbures non saturés. Le taux d'alimentation est par heure de 2,4 litres de produit brut et de 0,3 litre d'isopentane. Effectuer ensuite l'épuisement dans une seconde colonne en présence d'une solution aqueuse de carbonate de potassium, comme il a été dit à l'exemple 2. Le méthanol chassé dans une colonne de distillation est exempt d'hydrocarbures non saturés, de même que l'isobutanol retiré de l'extract.

*Exemple 5.* — Dans une colonne à contre-courant stable à la pression et de 2 m. de longueur et de 3 cm. de diamètre intérieur garnie d'anneaux de remplissage

de 5 mm. de diamètre, épuiser au moyen de propane liquide à la pression de 8 atm. qui s'établit à la température normale un produit brut en mélange avec une solution aqueuse à 27 % de carbonate de potassium. Le taux d'alimentation horaire est de 1,9 litre de propane liquide, de 1,2 litre de produit brut et de 1,3 litre de solution de carbonate de potassium extraite et débarrassée des constituants peu volatils, on peut retirer par distillation du méthanol pur.

*Exemple 6.* — Dans une colonne à contre-courant de 2 m. de longueur et de 2,7 cm. de diamètre intérieur garnie d'anneaux de remplissage de 5 mm. de diamètre et ayant un volume utile de 0,7 litre, soumettre dans les conditions indiquées à l'exemple 2 à un épuisement au moyen d'isopentane un produit obtenu par hydrogénéation sous haute pression de l'oxyde de carbone et contenant en plus de 24 % en volume de constituants plus volatils. 57 % en volume de méthanol et 19 % d'eau. Avant son introduction dans la colonne, mélanger le produit brut avec une solution aqueuse à 27 % de carbonate de potassium. Le taux d'alimentation horaire est de 0,5 litre d'isopentane, de 0,5 litre de produit brut et de 0,35 litre de solution de carbonate de potassium. On obtient par heure 0,62 l. de solution dans le pentane et 0,73 l. d'un mélange de solution de carbonate et de méthanol. En chassant par distillation jusqu'à une température de 40° C l'isopentane de la solution pentanique obtenue, on obtient un extrait constitué par des composés organiques oxygénés peu volatils qui renferme en volume 2,5 % d'eau. Si par contre, avant d'en chasser l'isopentane, on secoue à quatre reprises avec chaque fois 70 cmc. d'eau 0,6 l. de la solution pentanique obtenue et si l'on sépare chaque fois soigneusement la couche aqueuse, les composés oxygénés peu volatils qui demeurent après qu'on en a chassé l'isopentane par distillation ne contiennent plus en volume que 0,1 % d'eau.

*Exemple 7.* — Dans une seconde colonne de la même grandeur que la première faire passer au sortir de la colonne à contre-courant la solution pentanique obtenue sui-

5 vant l'exemple 6 et la laver à contre-cou-  
 rant au moyen d'une solution aqueuse à  
 27 % de carbonate de potassium. Le taux  
 d'alimentation horaire est de 0,8 l. de so-  
 10 lution pentanique et de 0,35 l. de solution  
 de carbonate. Après en avoir chassé le pen-  
 tane par distillation on retire de la solu-  
 tion pentanique issue de la seconde colonne  
 les composés organiques peu volatils qui  
 15 ne renferment plus que 0,3 % en volume  
 d'eau. La solution aqueuse de carbonate  
 de potassium employée pour le lavage peut  
 être utilisée pour l'épuisement dans la pre-  
 20 mière colonne.

25 *Exemple 8.* — Afin de pouvoir effectuer  
 dans une même colonne le lavage de la  
 solution pentanique en même temps que  
 l'épuisement, prolonger la colonne utilisée  
 suivant les exemples 6 et 7 et établir un  
 30 second emplacement d'introduction à  
 0,5 m. au-dessus du point d'introduction  
 du produit brut. Garnir d'anneaux de rem-  
 plissage de 5 mm. de diamètre comme le  
 35 restant de la colonne la partie comprise  
 entre ces deux emplacements d'introduc-  
 tion et dans laquelle s'effectue le lavage  
 de la solution pentanique. Par le point d'in-  
 40 troduction supérieur admettre alors la solu-  
 tion aqueuse de carbonate de potassium,  
 par le point intermédiaire le produit brut  
 et par le point inférieur l'isopentane. Le  
 taux d'alimentation horaire est de 0,8 l.  
 45 d'isopentane, de 0,5 l. de produit brut et  
 de 0,35 l. de solution aqueuse à 27 % de  
 carbonate de potassium. Le produit brut est  
 le même que celui qu'on met en œuvre sui-  
 vant l'exemple 6. On obtient 0,6 l. de solu-  
 50 tion pentanique et 0,75 l. de mélange de  
 solution de carbonate et de méthanol. Ayant  
 chassé par distillation l'isopentane de la so-  
 lution pentanique on en tire les consti-  
 tuants oxygénés peu volatils de l'huile  
 brute, qui contiennent 0,3 % en volume  
 d'eau.

## résumé :

45

1° Procédé pour recueillir les composés  
 organiques oxygénés supérieurs obtenus  
 lors de l'hydrogénation catalytique d'oxydes  
 du carbone par épuisement au moyen de  
 solvants possédant un pouvoir dissolvant 50  
 préférentiel pour les constituants peu vo-  
 latils, consistant à ajouter pour l'épui-  
 sement des substances qui diminuent la so-  
 lubilité des produits peu volatils et notam-  
 ment de l'isobutanol dans la fraction mis- 55  
 cible à l'eau.

2° Pour l'épuisement on ajoute des élec-  
 trolytes, en particulier des bases ou des  
 sels d'acides inorganiques.

3° Avant de séparer les produits d'hy- 60  
 drogénéation oxygénés on élimine le cas  
 échéant de ces derniers les hydrocarbures  
 non saturés y présents par un épuisement  
 préalable au moyen de petites quantités  
 d'agent d'extraction sans adjonction d'élec- 85  
 trolytes.

4° Avant d'éliminer l'agent d'extraction  
 de la solution des composés organiques oxy-  
 génés supérieurs dans ledit agent on en  
 retire les constituants miscibles à l'eau en 70  
 toutes proportions, qui augmentent la solu-  
 bilité de l'eau dans lesdits composés orga-  
 niques oxygénés supérieurs et qui sont pré-  
 sents dans ladite solution, par traitement  
 au moyen d'agents aptes à dissoudre les- 75  
 dits constituants.

5° Pour le traitement complémentaire on  
 emploie des solvants inaptes ou peu aptes  
 à se mélanger avec l'agent d'extraction.

6° Pour le traitement complémentaire on 80  
 emploie comme solvants des solutions  
 aqueuses d'électrolytes.

Société dite :

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par production :

Brevet.