



BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 6.

N° 954.313

Déshydratation de mélanges d'alcools aqueux.

Société dite : STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 16 octobre 1947, à 14^h 6^m, à Paris.

Délivré le 6 juin 1949. — Publié le 22 décembre 1949.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 15 mars 1947, aux noms de MM. E. Wendell CARRIER et Paul E. NEUMAN. — Déclaration du déposant.)

La présente invention se rapporte à la production continue d'alcools aliphatiques anhydres à partir de mélanges d'alcools aliphatiques et (ou) d'autres composés aliphatiques oxygénés, tels que des éthers, des cétones, etc. et d'eau. Le procédé est particulièrement propre à la séparation continue et la purification d'alcools aliphatiques anhydres contenant de trois à cinq atomes de carbone à partir de mélanges de ces alcools avec de l'eau.

On sait que la majeure partie des alcools forment avec l'eau des mélanges azéotropes binaires et que les tentatives de séparation de ces alcools de l'eau par la distillation ordinaire sont entravées par le fait que c'est le mélange azéotrope binaire qui s'échappe en tête de la colonne de distillation. Certains de ces azéotropes binaires, par exemple les azéotropes binaires de butanol normal et d'eau, de pentanol normal et d'eau, se séparent, après condensation, en deux couches. Le mélange de propanol normal et d'eau ne se sépare pas en deux couches par condensation sous la pression atmosphérique, mais une telle séparation a lieu en présence d'une quantité suffisante des binaires de n-butanol et de n-pentanol-eau.

La présente invention se propose d'améliorer les volatilités relatives des alcools présents dans les mélanges avec l'eau. Ces buts de l'invention, et d'autres, sont atteints en déshydratant le

mélange hydraté d'alcools avant de les séparer par distillation fractionnée dans un procédé continu.

Conformément à l'invention, on déshydrate donc un mélange hydraté d'alcools par l'un quelconque des procédés de déshydratation connus. Le mélange déshydraté est alors distillé fractionnement de manière à séparer les alcools anhydres. Pour réaliser cette déshydratation, on peut employer une quelconque des diverses méthodes connues, par exemple la distillation azéotrope, avec ou sans entraîneur, la séparation et la décantation des phases, etc.

Bien que la présente invention puisse être appliquée à la purification et à la séparation continues de deux ou plusieurs alcools aliphatiques, ou de composés oxygénés aliphatiques, de leurs mélanges aqueux susceptibles de former des phases hétérogènes, on prendra comme exemple de la présente invention la purification et la séparation de l'alcool n-butylique et de l'alcool n-amylique de leurs mélanges aqueux.

La séparation par distillation du n-butanol de l'alcool n-amylique dans un mélange aqueux est compliqué par la formation d'azéotropes aqueux de butanol et d'alcool amylique ayant respectivement les compositions constantes de 75,2 et de 83 molécules pour cent d'eau et bouillant sous la pression atmosphérique à 92,7° et 95° C, respectivement. En raison de cette faible diffé-

rence des points d'ébullition, la volatilité relative de l'azéotrope de butanol et de l'azéotrope d'alcool amylique est d'environ 1,15, ce qui exige un rapport élevé de reflux et l'application d'un grand excès de plateaux dans la tour de fractionnement pour effectuer une séparation convenable. Il faudrait, en outre, déshydrater individuellement chacun des alcools pour obtenir des produits facilement vendables. La présente invention supprime la déshydratation séparée des deux mélanges aqueux et diminue les dimensions de l'installation de fractionnement exigées pour la séparation des deux alcools ainsi que les besoins en chaleur.

L'application de la propriété d'incomplète miscibilité du n-butanol et de l'alcool amylique avec l'eau dans certaines conditions de température et de pression, et plus particulièrement du fait que les azéotropes aqueux se condensent en deux couches liquides de composition différente à la pression atmosphérique, permet d'effectuer une déshydratation très facilement dans le cas envisagé. Le mélange d'alcools et d'eau est d'abord envoyé dans un décanteur, où il se sépare en une phase riche en eau et une phase riche en alcools. Les deux phases sont alors envoyées dans des tours de fractionnement ou appareils de distillation séparés, la phase riche en eau donnant de l'eau à peu près pure et la phase riche en alcool donnant pratiquement un mélange anhydre d'alcools à la base des appareils respectifs. Les produits de tête des deux colonnes ont la même composition, qui est celle des azéotropes aqueux mixtes, et ils sont par conséquent renvoyés au décanteur pour être soumis à la séparation en phase liquide.

Les alcools de cet exemple, après déshydratation par la méthode que l'on vient de décrire, peuvent être séparés économiquement par distillation fractionnée en butanol normal et en alcool n-amylique. Les points d'ébullition des alcools butylique et amylique normaux étant respectivement de 117°7 et de 138° C, leur volatilité relative est fortement améliorée par rapport aux mélanges aqueux. La séparation peut être effectuée au moyen d'un nombre moindre de plateaux et un rapport de reflux moindre et exige moins de dépense de chaleur qu'une séparation effectuée avant l'élimination de l'eau. La volatilité relative augmente jusqu'à environ 1,85 pour ces alcools anhydres particuliers.

La présente invention peut être plus clairement comprise en se reportant au dessin ci-joint qui est une représentation schématique d'un procédé et d'un appareil conformes à l'invention.

Le tuyau 1 transporte le mélange aqueux d'alcool n-butylique et d'alcool n-amylique à un décanteur à reflux 2 fonctionnant conjointement avec les condensateurs 8 et 18 et les colonnes à distiller 5 et 11. Les mélanges aqueux se séparent, dans le décanteur 2, en une phase inférieure riche en eau et une phase supérieure riche en alcool. La phase riche en eau est soustraite par le tuyau 3 et envoyée à la colonne à distiller formant séparateur d'alcool 5, chauffée par de la vapeur directe arrivant par le tuyau 6. La colonne de distillation de l'alcool fonctionne de telle manière que les têtes passant par le tuyau 7 consistent en un mélange d'azéotropes de n-butanol-eau et d'alcool n-amylique-eau qui se condensent dans le condenseur 8 et reviennent par le tuyau 9 dans le décanteur à reflux 2. La majeure partie de l'eau est enlevée du système par le tuyau 10. La couche supérieure, riche en alcool, présente dans le décanteur 2 est conduite par le tuyau 4 dans la colonne de distillation formant séparateur d'eau 11. Cette colonne fonctionne de telle manière que l'on recueille en tête le reste de l'eau, sous la forme des mêmes binaires alcool-eau, par le tuyau 67. Ces binaires sont condensés simultanément dans le condensateur 18 et renvoyés au décanteur à reflux par le tuyau 19. La chaleur nécessaire à la colonne 11 est fournie par de la vapeur indirecte admise par un tuyau 13 au réchauffeur 12 qui fournit de la chaleur à une partie des produits de queue retirés par le tuyau 16 et admise par le tuyau 14 et qui renvoie la partie ainsi réchauffée, à l'état de vapeur, par le tuyau 15. Ces queues de la colonne 11, formées essentiellement d'un mélange d'alcools n-butylique et n-amylique déshydratés, sont recueillies par le tuyau 16 et peuvent être envoyées à l'appareil de distillation finale 21 par le tuyau 20. La colonne 21 fonctionne de telle sorte qu'elle assure la distillation fractionnée des alcools n-butylique et n-amylique, le premier, dont le point d'ébullition est le plus faible passant en tête et le second, dont le point d'ébullition est plus élevé, passant dans le résidu. On fournit de la chaleur à la colonne 21 au moyen de vapeur indirecte admise au réchauffeur 22 de manière à élever la température

d'une partie du résidu de la colonne retirée du tuyau 25 par le tuyau 23 et renvoyé à la colonne par le tuyau 24. Les vapeurs de n-butanol déshydraté quittent le sommet de la colonne par le tuyau 26, sont condensées dans le condenseur 27 et passent dans le tambour à reflux 29 par le tuyau 28. Le butanol est envoyé dans un réservoir de stockage (non représenté) par le tuyau 30, une partie étant renvoyée par reflux au sommet de la colonne 21 par le tuyau 31. L'alcool amylique déshydraté est retiré sous forme de résidu du dispositif de fractionnement par le tuyau 25 et envoyé au réservoir de stockage, non représenté.

Voici un procédé de déshydratation et de séparation des alcools n-butylque et n-amylique à partir d'un mélange de ces deux alcools avec de l'eau, conformément à la présente invention.

Dans le cas particulier d'une charge fournie au décanteur de composition : 7 molécules pour cent de butanol, 7 molécules pour cent d'alcool amylique et 86 molécules pour cent d'eau, le mélange, à 90° C, se sépare en une couche aqueuse et en une couche alcoolique contenant respectivement 1,3 et 46 molécules pour cent d'alcools mélangés. Les alcools sont éliminés de la phase aqueuse par distillation de manière à donner de l'eau d'une pureté de 99,75 % en poids environ et, de même, l'eau est éliminée de la phase alcool par distillation de manière à donner environ 99,9 % en poids d'alcools. La distillation est effectuée dans chacun des cas au moyen de colonnes à huit plateaux (réels).

Après déshydratation, les alcools anhydres sont envoyés dans un appareil de fractionnement à 35 plateaux (réels), ce qui donne environ 94 % en poids de butanol comme distillat et 95 % en poids en alcool amylique comme résidu. Le rapport de reflux est de 3 molécules de reflux par molécule de produit de tête.

Pour séparer les azéotropes aqueux respectifs, il faudrait environ 175 à 200 plateaux avec un rapport de reflux de 25 à 1, ce qui exigerait une tour de fractionnement de dimensions non économiques et de grandes quantités de vapeur. En outre, chacun des azéotropes devrait alors être déshydraté dans un système analogue à celui utilisé ci-dessus.

Il ressort de l'exemple ci-dessus que l'application de la présente invention donne des alcools butylque et amylique déshydratés à partir de leurs mélanges aqueux d'une manière beau-

coup plus économique grâce à l'emploi d'un appareillage moindre et plus petit ainsi qu'à une consommation de vapeur plus faible, et une telle application présente particulièrement de l'intérêt pour la séparation et la purification des composés oxygénés provenant de la synthèse des hydrocarbures. C'est ainsi que, lorsque dans la synthèse des hydrocarbures, l'hydrogène se combine catalytiquement avec l'oxyde de carbone en présence ou en l'absence d'oléfines, on obtient une couche aqueuse de produit contenant des alcools allant en principe jusqu'à cinq atomes de carbone. La fraction C³ à C⁵ de ce produit constitue un exemple particulièrement bon de matière première dans ce procédé.

Bien que l'exemple donné illustre la purification d'un mélange d'alcools butylque et amylique, le procédé est également applicable à un mélange hydraté d'alcools n-propylque et n-butylque et d'alcools n-amylique et n-hexylque, et d'alcools à point d'ébullition plus élevé. La seule modification à apporter au procédé décrit concernerait l'obtention des alcools déshydratés.

Bien qu'on ait pris comme exemple de déshydratation et de séparation conformément à l'invention, des mélanges aqueux d'alcools n-butylque et n-amylique, l'invention est également applicable à la déshydratation et la séparation en ses composants d'un mélange aqueux de deux ou plusieurs composés oxygénés aliphatiques comprenant des aldéhydes, des cétones, des éthers, des esters d'acides carboxyliques et autres composés organiques oxygénés aliphatiques.

Ce procédé est susceptible d'applications et de variantes nombreuses et variées. Il peut être réalisé dans des opérations par charges séparées, intermittentes ou continues bien connues des chimistes ou des ingénieurs. D'autres modifications peuvent être introduites sans se départir de l'esprit de la présente invention.

RÉSUMÉ.

Procédé pour séparer et recueillir de façon continue deux ou plusieurs composés oxygénés aliphatiques anhydres à partir d'un mélange aqueux de tels composés, ledit procédé étant remarquable notamment par les caractéristiques suivantes considérées séparément ou en combinaisons :

a. Il consiste à déshydrater d'une manière continue le mélange aqueux et à distiller frac-

tionnement le mélange anhydre pour recueillir séparément les composés oxygénés anhydres;

5 b. Dans le cas de mélanges de composés aliphatiques donnant par décantation des phases hétérogènes, on laisse se séparer une phase riche en composés aliphatiques et une phase riche en eau dans une zone de décantation, on distille la phase riche en eau de manière à produire un résidu ou produit de queue exempt de
10 composés aliphatiques et un distillat ou produit de tête comprenant des azéotropes binaires des composés aliphatiques et d'eau, on condense les azéotropes binaires, on renvoie les azéotropes binaires condensés dans la zone de décantation,
15 on distille la phase riche en composés aliphatiques de manière à produire un résidu contenant des composés aliphatiques anhydres et un dis-

tillat comprenant des azéotropes binaires des composés aliphatiques et d'eau, on condense les azéotropes binaires, on renvoie les azéotropes binaires condensés à la zone de décantation et on distille fractionnement les composés aliphatiques anhydres de manière à recueillir séparément lesdits composés oxygénés aliphatiques;

a. Application du présent procédé à la séparation de l'alcool butylique normal et de l'alcool amylique normal et, le cas échéant, de l'alcool propylique normal des mélanges hydratés en contenant.

Société dite :
STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

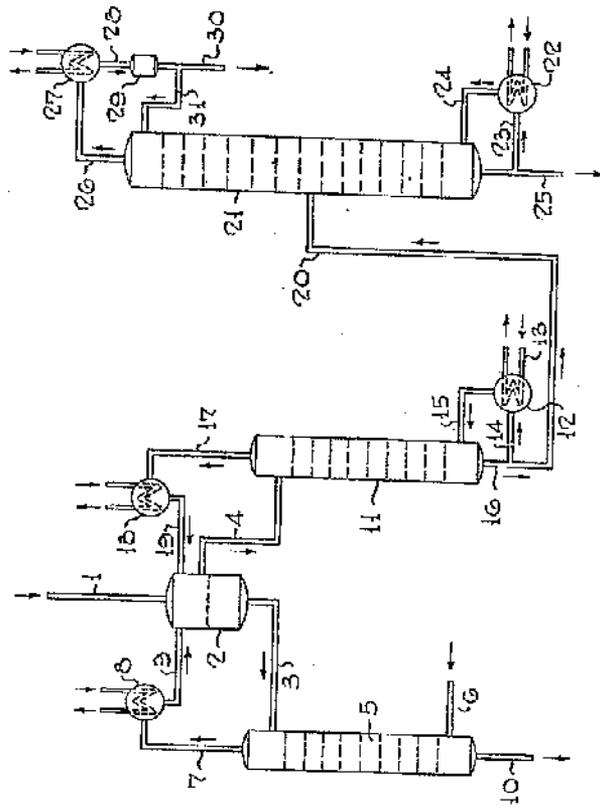
Par procuration :
SIMONNET, RENUY, BLENDÈLE et PONT.

N° 954-313

Société dite:

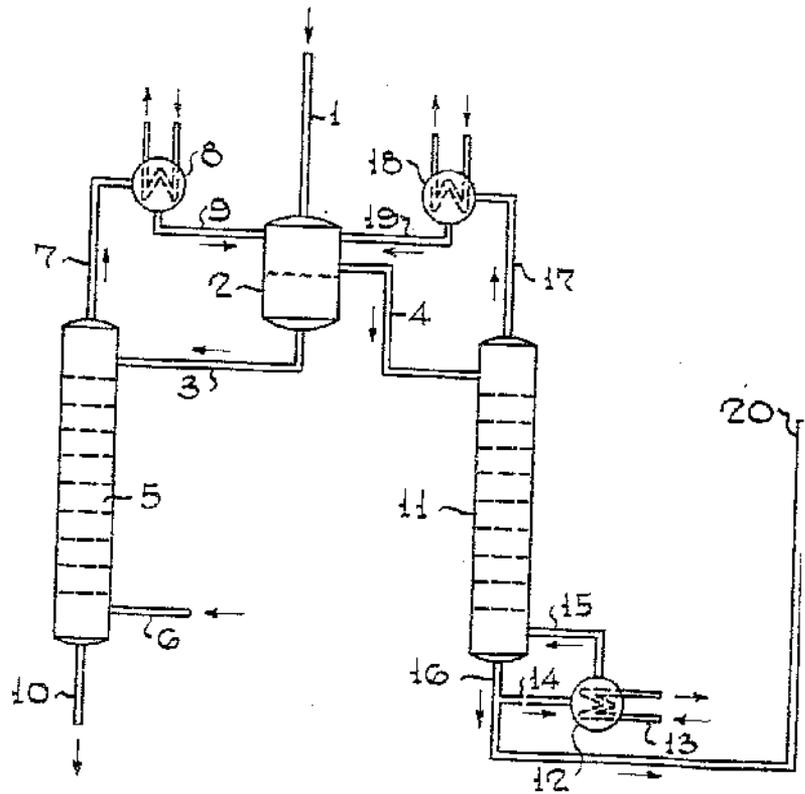
Pl. unique

Standard Oil Development Company



N° 954.313

Société dite :
Standard Oil Development Compa



lite :
pment Company

Pl. unique

