



2480

Procédé de préparation d'alcools et leurs applications.

Société dite : N. V. DE BATAAFSCHE PETROLEUM MAATSCHAPPIJ résidant aux Pays-Bas.

Demandé le 10 mai 1948, à 15 heures, à Paris.

Délivré le 1^{er} mars 1950. — Publié le 2 octobre 1950.

(Demande de brevet déposée aux Pays-Bas le 9 mai 1947. — Déclaration du déposant.)

L'invention concerne la préparation d'alcools d'un degré de pureté élevé et par suite éminemment propres à être utilisés dans la préparation de produits, tels que des esters, et plus particulièrement des esters devant servir de plastifiants.

On prépare ces esters, par exemple, en partant des alcools et des acides organiques, en particulier des acides dicarboxyliques aliphatiques et aromatiques ou de leurs anhydrides, tels que les acides phtalique, maléique, adipique, sébacique, ainsi que l'anhydride phtalique ou maléique. L'estérification peut aussi s'effectuer d'une manière connue avec les chlorures ou les amides acides, etc.

Les alcools qui conviennent particulièrement à la préparation des esters devant servir de plastifiants sont des alcools contenant au moins 4 atomes de carbone dans la molécule, tels que l'alcool butylique, l'alcool amylique, le α éthyl hexanol, ou autres octanols, les nonanols, les décanols ou leurs mélanges.

Ils peuvent aussi servir à la préparation des esters, à partir d'autres esters en remplaçant leur alcool.

On peut préparer les alcools appropriés par le traitement de composés organiques contenant au moins une liaison oléfinique double, par conversion au moyen d'un gaz contenant CO et H₂, en présence d'un catalyseur, plus particulièrement d'un catalyseur contenant du cobalt. On obtient dans cette conversion des aldéhydes et en partie des alcools, puis par une seconde opération les aldéhydes peuvent être convertis en alcools par hydrogénation.

On constate que lorsqu'on prépare les esters avec ces alcools, la couleur du produit ne remplit pas les conditions nécessaires, et que cette couleur fâcheuse des esters résulte de la présence d'une quantité extrêmement faible d'impuretés qui subsiste dans les alcools. On a découvert

qu'on peut préparer des alcools remplissant complètement les conditions voulues, à partir d'un composé carboné contenant au moins une liaison oléfinique double, par conversion par un gaz contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, suivie d'une réduction du produit obtenu, en traitant ce produit de réduction par un procédé permettant d'éliminer les aldéhydes.

Ce traitement peut consister par exemple en un traitement catalytique par un gaz d'hydrogénation.

Cette hydrogénation peut s'effectuer sous une pression égale ou supérieure à la pression atmosphérique, à une température qui dépend de la nature du catalyseur choisi et peut varier entre 80 et 200° C, si le catalyseur est un catalyseur de Ni.

L'opération peut aussi s'effectuer avec des catalyseurs d'hydrogénation connus, constitués par des sulfures, tels que les sulfures de nickel-tungstène, de molybdène, de tungstène ou de fer. D'autres catalyseurs extrêmement efficaces sont ceux dans lesquels l'élément actif est le cuivre, tels que le chromate de cuivre, le gel de silice-oxyde de chrome-cuivre, l'oxyde de magnésium-cuivre.

Le traitement par lequel les aldéhydes peuvent être éliminés consiste outre l'hydrogénation, en un autre traitement par exemple un traitement connu au bisulfite, un traitement par la chaux et la terrana, un traitement de chauffage avec du sodium ou une lessive, ou un autre procédé connu quelconque d'élimination des aldéhydes.

Il n'est pas absolument certain si seules les aldéhydes exercent une action nuisible quand on utilise des alcools pour la préparation des esters, ou si d'autres composés jouent aussi un rôle à cet égard.

L'opération peut être effectuée en séparant par distillation le produit obtenu par le procédé connu, du composé initial éventuellement non

transformé pouvant avoir été hydrogéné et des produits à points d'ébullition élevés, et en faisant subir à la fraction ainsi obtenue un second traitement ayant pour but d'en éliminer les faibles quantités d'impuretés qu'elle contient.

Étant donné que la fraction d'alcool obtenue est exempte de produits à points d'ébullition élevés, ceux-ci ne risquent pas de provoquer la formation des impuretés nuisibles par décomposition au cours du second traitement.

Les alcools débarrassés des produits à points d'ébullition élevés peuvent être hydrogénés en phase liquide et en phase vapeur pour éliminer les dernières traces d'impuretés qu'ils peuvent contenir.

Les alcools ainsi purifiés peuvent être convertis en esters de la manière connue. Les produits ainsi obtenus sont parfaitement incolores après raffinage et par suite sont supérieurs aux esters connus, qui, dans les meilleures conditions, ont toujours une couleur jaune clair.

Le raffinage des esters peut s'effectuer par exemple avec le permanganate de potassium dans l'acétone.

La manière dont l'opération doit s'effectuer est décrite en détail à l'aide d'un exemple.

Exemple. — On sépare par distillation d'un mélange d'alcools obtenus par conversion d'oléfines contenant 6 à 8 atomes de carbone dans la molécule par un gaz contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, suivie d'une réduction des aldéhydes ainsi obtenus à l'état d'alcools, une fraction d'alcool débarrassée des sous-produits à points d'ébullition élevés. Pour éliminer toutes traces d'impuretés éventuelles y compris les aldéhydes, on fait subir à cette fraction une hydrogénation sous une pression de 25 atm. et à 185° C en présence d'un catalyseur contenant 3% de nickel déposé sur du kieselguhr. On estérifie 32,5 gr des alcools ainsi traités avec 14,8 gr d'anhydride d'acide phtalique, 0,33 gr d'acide para-toluène sulfonique et 57,5 cmc de toluène, dans une installation avec condenseur à reflux et au cours de cette opération on recueille séparément l'eau éventuellement formée. Une fois obtenue la quantité d'eau théorique, calculée au plus juste d'après la quantité d'anhydride d'acide phtalique existante, on fait subir au mélange une distillation à la vapeur jusqu'à ce que l'excès d'alcool ajouté ait distillé. Puis, après neutralisation du catalyseur et saponification des mono-esters formés avec 2% de soude caustique, on fait subir au produit une distillation d'une demi-heure avec de la vapeur pour éliminer l'alcool formé au cours de la saponifi-

cation du mono-ester. Puis on sépare les deux couches formées, on ajoute 0,02% de permanganate de potassium dissous dans un peu d'acétone, 2% de charbon activé et 2% de chaux éteinte, aux esters obtenus et on agite le mélange pendant 30 minutes à 110° C. Puis on filtre l'ester. Le produit obtenu est presque incolore. En hydrogénant la fraction d'alcool avec un catalyseur de sulfure de nickel-tungstène, sous une pression de 200 atm. et à 190° C, on obtient un ester de couleur jaune très clair. Si on effectue le traitement de la fraction d'alcool avec un volume égal d'une solution à 10% de bisulfite de sodium dans l'eau, l'ester obtenu a une couleur brun clair.

En traitant les alcools avec 3% de terrana et 3% de chaux à 110° C, et en filtrant ensuite sur du charbon activé, et en distillant, on obtient une fraction d'alcool qui donne un produit de couleur jaune après estérification. Si les alcools ne subissent pas d'autre traitement, on obtient un ester de couleur brun très foncé.

RÉSUMÉ :

A. Procédé de préparation d'alcools d'un degré de pureté élevé, caractérisé par les points suivants séparément ou en combinaisons :

1. On traite les alcools préparés à partir de composés carbonés contenant au moins une liaison oléfinique double par conversion par un gaz contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, suivie d'une réduction du produit obtenu, par un procédé permettant d'éliminer les aldéhydes;

2. Le traitement par le procédé permettant d'éliminer les aldéhydes s'effectue lorsque les alcools ont été débarrassés, par distillation, du composé initial éventuellement non transformé, et qui peut avoir été hydrogéné, et des produits à points d'ébullition élevés;

3. Les alcools subissent une hydrogénation.

B. Procédé de préparation d'esters et en particulier d'esters devant servir de plastifiants, caractérisé en ce que l'estérification s'effectue en employant les alcools préparés par le procédé précité.

C. A litre de produits industriels nouveaux, les alcools purifiés et les esters qu'ils servent à préparer, obtenus par les procédés précités.

Société dite : N. V. DE BATAAFSCHE PETROLEUM
MAATSCHAPPIJ.

Par représentation :

P. REEMBRAC.