

Perfectionnements à la séparation des composés organiques.

Société dite : THE M. W. KELLOGG COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique

Demandé le 28 décembre 1948, à 16^h 6^m, à Paris.

Délivré le 22 novembre 1950. — Publié le 11 avril 1951.

(2 demandes de brevets déposées aux États-Unis d'Amérique : la 1^{re} le 30 décembre 1947, au nom de M. Henry G. Mc GRATH et la 2^e le 28 octobre 1948, aux noms de MM. Henry G. Mc GRATH et William P. BURTON. — Déclaration du déposant.)

La présente invention est relative à la séparation des composés organiques, et a plus particulièrement pour objet un procédé perfectionné de séparation des composés organiques oxygénés à partir du produit de réaction obtenu dans l'hydrogénation catalytique des oxydes de carbone à haute température. Plus particulièrement encore, l'invention a pour objet un procédé perfectionné de séparation et de récupération des composés organiques oxygénés à partir des hydrocarbures présents dans le produit de la réaction obtenu dans l'hydrogénation des oxydes de carbone, en présence d'un catalyseur métallique réductible, ces composés oxygénés pouvant comprendre des alcools et des acides, et éventuellement aussi des esters, des aldéhydes et des cétones, suivant les conditions de la réaction.

En conséquence, l'invention a pour objet un procédé perfectionné pour la séparation des composés organiques oxygénés sus-mentionnés d'avec les hydrocarbures présents dans le produit de la réaction obtenu lors de l'hydrogénation catalytique des oxydes de carbone, dans le but d'obtenir une récupération efficace et économique, avec un rendement élevé, de ces composés.

L'invention a encore pour objet un procédé perfectionné pour la séparation des composés organiques oxygénés sus-mentionnés d'avec les hydrocarbures présents dans le produit de réaction obtenu lors de l'oxygénation catalytique des oxydes de carbone en utilisant un nombre d'opérations minimum compatible avec une extraction efficace et économique de ces composés, et un rendement relativement élevé.

D'autres objets et avantages de l'invention ressortiront au cours de la description plus détaillée qui va suivre.

Lors de la mise en œuvre de l'invention, la demanderesse a recours à une combinaison nouvelle d'opérations, dont le détail sera décrit plus

loin, et au cours desquelles on condense et on sépare ledit produit de réaction de synthèse en une phase huile, en une phase aqueuse et en une phase gazeuse non condensée, ces phases étant ensuite traitées au cours d'une série d'opérations en corrélation mutuelle aboutissant à la séparation voulue entre les composés organiques oxygénés et les hydrocarbures. Lors de cette séparation entre les divers corps présents dans le produit de la réaction, la demanderesse peut obtenir : la séparation des alcools et des acides, soit en solution aqueuse, soit à l'état sensiblement anhydre; la séparation des cétones de point d'ébullition non supérieur à celui de la méthyléthyl-cétone; la séparation des aldéhydes de point d'ébullition non supérieur à celui de la propionaldéhyde; enfin, des hydrocarbures, sensiblement exempts d'eau, comme produits du procédé.

Le dessin annexé représente schématiquement une installation utilisable conforme à un mode de mise en œuvre du procédé objet de l'invention. Bien que l'invention soit décrite dans le cas du mode de réalisation représenté, il doit rester entendu qu'elle n'y est nullement limitée, et pourrait être mise en œuvre d'autres façons. En outre, la distribution et la circulation des liquides et des vapeurs ont été illustrées par la figuration schématique de l'appareillage utilisé. Les obturateurs, les pompes, les compresseurs, les réfrigérants et les autres organes mécaniques servant à la circulation des liquides et des vapeurs et au maintien des conditions requises de température et de pression nécessaires au fonctionnement de l'installation, ont été omis pour plus de clarté. Il est bien entendu que des organes de ce genre doivent cependant être prévus conformément à la technique connue.

Comme on l'a indiqué sur le dessin, on envoie des matières premières de synthèse constituées

par un mélange de réaction d'hydrogène et d'un oxyde de carbone, en rapport moléculaire variable, tel que 2 : 1 par exemple, à travers la conduite 10 qui le conduit dans un récipient de synthèse ou réacteur indiqué en 11. Dans le réacteur 11 le mélange de réaction entre en contact avec un catalyseur d'hydrogénation, tel qu'un catalyseur au fer ou au cobalt réduit, à une température variable comprise entre 150 et 370° environ, et sous une pression variant entre une valeur voisine de la pression atmosphérique et 35,15 kg/cm² environ, la catalyse étant conduite conformément aux procédés classiques soit à lit fixe, soit à lit fluidifié. On extrait par la conduite 12 le produit de réaction formé dans le réacteur 11. Ce produit se trouve sensiblement dans la phase vapeur lorsqu'il sort du réacteur dans la marge de la température sus-mentionnée; il contient de l'eau, du méthane et des hydrocarbures supérieurs, ainsi que des produits organiques oxygénés comprenant des acides en C₂ et plus élevés, du méthanol et des alcools supérieurs et peut aussi contenir des aldéhydes, des cétones, des esters, suivant les conditions de la réaction; on refroidit d'abord pour condenser une proportion notable des constituants liquides dans les conditions normales. La condensation peut commodément être effectuée dans plusieurs étages de refroidissement schématisés sur le dessin par le refroidisseur 13 auquel est reliée la conduite 12. Du refroidisseur 13 le mélange résultant de condensat et de gaz non condensés passe par la conduite 14 vers un séparateur 15. Dans ce dernier, les gaz sont évacués par la conduite 16 tandis que le condensat se sépare en une phase inférieure aqueuse et une phase supérieure huileuse. Les deux phases ainsi obtenues renferment des composés organiques oxygénés; ceux de bas poids moléculaire tendent à demeurer dans la phase aqueuse, tandis que ceux de poids moléculaire plus élevé tendent à rester dans la phase huileuse. La phase aqueuse est soutirée à la partie inférieure du séparateur 15 par la conduite 17 et la phase huileuse est évacuée, en un point intermédiaire, par la conduite 18. Il y a lieu de noter que l'on peut utiliser un appareil comportant plus d'un étage de séparation, si on le désire; ainsi, par exemple, on peut prévoir des étages de séparation primaire et secondaire, fonctionnant successivement et respectivement à des températures d'environ 63,5° et 38°.

Les gaz qui se séparent dans le séparateur 15 sont envoyés par une conduite 16 vers la partie inférieure d'un laveur 19 approprié. Dans ce laveur de gaz, les gaz sont mis en contact intime avec une solution aqueuse d'acides organiques relativement légers, provenant d'une source

décrite plus loin, afin d'extraire les composés oxygénés présents. A cet effet, on introduit cette solution aqueuse en un point élevé du laveur 19 par la conduite 20. On extrait comme produit de tête par la canalisation 21 l'effluent gazeux lavé sensiblement débarrassé de composés organiques oxygénés et comprenant un mélange d'hydrocarbures relativement plus légers. On traite ensuite ce mélange par une base afin d'y neutraliser les traces éventuelles d'acides organiques présents. A cet effet, on amène ensuite le mélange d'hydrocarbures par la canalisation 21, dans un bac de traitement caustique 22 dans lequel il est mélangé intimement avec une base arrivant en proportion convenable par la conduite 23. Après que les constituants du mélange ont été maintenus en contact intime pendant un temps suffisant pour assurer la neutralisation voulue des traces d'acides organiques présents dans le mélange d'hydrocarbures sus-mentionné, on sépare le mélange traité en une phase gazeuse supérieure d'hydrocarbures sensiblement débarrassée des acides et en une phase aqueuse inférieure comprenant les sels alcalins des acides organiques. On évacue du bac de traitement 22 la phase supérieure par une conduite 24, en vue de nouveaux traitements qui sortent du cadre de l'invention. On extrait par la conduite 25 la phase aqueuse inférieure provenant du bac de traitement 22 et on peut la soumettre à des traitements classiques et bien connus des techniciens pour la transformation des sels alcalins en acides organiques libres correspondants.

Le mélange résiduel de corps organiques oxygénés restant dans le laveur 19 et comprenant du méthanol et des alcools supérieurs, des aldéhydes, des cétones, des acides et des esters en C₂ et plus élevés, passe par la conduite 26 et est mélangé à la phase liquide aqueuse qui sort du séparateur 15 par la conduite 17, pour subir les traitements ultérieurs du procédé, décrits plus loin. La phase huileuse qui se sépare dans le séparateur 15 passe par la conduite 18 vers la partie inférieure d'un laveur à huile 27, dans lequel l'huile est mise en contact intime avec de l'eau pour absorber dans l'eau les composés oxygénés qui sont dissous dans l'huile et dont la solubilité dans l'eau est relativement plus élevée, tels que les alcools, les cétones, les aldéhydes et les acides à point d'ébullition relativement bas. L'eau utilisée dans ce but est introduite à la partie supérieure du laveur 27 par la conduite 28. L'eau de lavage contenant des composés oxygénés dissous est soutirée du fond du laveur d'huile 27 par la conduite 29 et passe par la conduite 26 pour se mélanger au produit aqueux soutiré du séparateur 15 par la conduite 17

pour subir les traitements ultérieurs du procédé, décrits plus loin.

L'huile lavée est évacuée comme produit de tête du laveur 27 par une conduite supérieure 30. Cette huile, comprenant essentiellement un mélange d'acides organiques, d'alcools, d'esters, d'aldéhydes, de cétones et d'hydrocarbures, passe par la conduite 30 vers le bas d'une tour d'extraction 31. Dans celle-ci, on soumet l'huile introduite par la conduite 30 à un contact intime avec un courant d'alcool relativement léger circulant en sens inverse, servant d'agent de traitement (par exemple du méthanol ou de l'éthanol) et introduit dans le sommet de la tour 31 par la conduite 32. L'agent de traitement alcoolique et l'huile sont en contact dans la tour 31 sous des conditions assurant l'absorption sensiblement totale, par l'agent de traitement, des composés oxygénés contenus dans l'huile, en réalisant ainsi la séparation de ces composés oxygénés d'avec les hydrocarbures présents. A la suite de ce traitement, il se forme dans la tour 31 une couche inférieure d'alcool aqueux et une couche supérieure d'hydrocarbure ou d'huile. Etant donné que les alcools anhydres légers présentent une solubilité élevée vis-à-vis des hydrocarbures ainsi que vis-à-vis des composés oxygénés, la dilution de ces alcools améliore la sélectivité de l'extraction, ce qui fait que l'absorption des hydrocarbures par l'agent de traitement alcoolique est sensiblement empêchée. Pour assurer une telle dilution, on injecte de l'eau à la partie supérieure de la tour 31 au-dessus de l'arrivée d'alcool par la conduite 33. Cette injection d'eau n'est pas seulement utile pour assurer la dilution de l'alcool, mais son introduction à la partie supérieure de la tour 31 a encore pour effet de laver la couche supérieure d'hydrocarbure ou d'huile pour la débarrasser de l'agent de traitement alcoolique ajouté.

Néanmoins, le méthanol aqueux utilisé comme agent de traitement dans ce mode de mise en œuvre, n'est pas parfaitement sélectif pour assurer une extraction totale des composés organiques oxygénés d'avec les hydrocarbures présents dans la tour 31. En conséquence, le liquide qui descend de la tour 31 contiendra quelques hydrocarbures en dissolution, en plus des composés organiques oxygénés. Ces hydrocarbures peuvent comprendre un mélange de quantités proportionnellement petites de tous les hydrocarbures présents dans le courant d'huile entrant dans la tour 31 par la conduite 30 et rendraient la séparation de composés oxygénés purs extrêmement difficile. On injecte par suite un courant d'hydrocarbures relativement légers servant d'huile de lavage en un point voisin du fond de la tour 31 par la conduite 34. Ce cou-

rant d'hydrocarbures lave la couche inférieure de méthanol aqueux dans la tour 31, la débarrasse des hydrocarbures qui s'y trouvent contenus et laisse la couche de méthanol saturée en huile de lavage. Il est désirable que celle-ci soit de composition telle qu'elle ne renferme en proportions notables aucun constituant plus lourd que l'hydrocarbure à point d'ébullition le plus élevé qui forme un azéotrope avec l'agent de traitement alcoolique. Le point d'ébullition de l'huile de lavage choisi doit donc être inférieur ou compris dans la marge d'ébullition des composés oxygénés que l'on cherche à séparer. La demande peut, par suite, utiliser, comme huiles de lavage, le butane, le pentane, l'hexane, l'heptane ou des mélanges de ces corps. A la suite du traitement susmentionné à l'huile de lavage, la tour 31 contient d'une part une couche supérieure d'hydrocarbures ou d'huile (renfermant la presque totalité des hydrocarbures qui existaient dans le courant d'huile pénétrant dans la tour 31 par la conduite 30 et une partie de l'huile de lavage) et, d'autre part, une couche inférieure de méthanol aqueux saturée d'huile de lavage et contenant des composés oxygénés extraits. On extrait la couche supérieure d'hydrocarbures ou d'huile sous forme de raffinat à la partie supérieure de la tour 31 par la conduite 35, tandis que l'on extrait la couche inférieure de méthanol aqueux sous forme d'extrait par la conduite 36. Le mélange susdit d'hydrocarbures évacué sous forme de raffinat par la conduite supérieure 35 est ensuite traité par une base pour neutraliser les traces éventuelles de tous acides organiques qu'il peut contenir. Dans ce but, on envoie ensuite le mélange d'hydrocarbures par la conduite 35 vers un bac de traitement caustique 37 dans lequel il est intimement mélangé avec une base introduite en quantité convenable par la conduite 38. Après que les constituants du mélange ont été maintenus en contact intime pendant un temps suffisant pour effectuer la neutralisation voulue des traces d'acides organiques présents dans le mélange d'hydrocarbures sus-mentionné, on laisse le mélange traité décanter pour constituer une phase supérieure d'hydrocarbures sensiblement exempte d'acide et une phase inférieure aqueuse comprenant les sels alcalins des acides organiques. On extrait ladite phase supérieure du bac de traitement 37 par la conduite 39 pour une utilisation ou un traitement ultérieurs en dehors du cadre de l'invention. On extrait la phase inférieure aqueuse du bac de traitement 37 par la conduite 40, et on la soumet aux procédés de traitement classiques bien connus de l'homme de l'art pour la conversion des sels alcalins en leurs acides organiques libres correspondants.

La couche inférieure de méthanol aqueux provenant de la tour 31 saturée en huile de lavage et contenant des composés oxygénés, passe par la conduite 36 dans une tour de fractionnement 41. Celle-ci, fonctionnant comme séparateur de méthanol, est conduite dans les conditions voulues pour assurer une séparation effective de la couche de méthanol aqueux introduite de la tour 31 par la conduite 36, en une fraction alcoolique de tête comprenant essentiellement du méthanol et des hydrocarbures, qui est évacuée par la conduite 32, et une fraction inférieure qui, normalement, consiste en deux phases : une phase comprenant les composés oxygénés et une autre comprenant l'eau contenant en dissolution quelques composés oxygénés. On soutire ces deux phases réunies comme produits de queue par la conduite 42. La fraction d'alcool de tête provenant de la tour 41 sort par la conduite 32 sous forme de vapeur, et on la refroidit pour liquéfier les constituants méthanol et hydrocarbures. On envoie par la conduite 32 le mélange de méthanol et d'hydrocarbures ainsi liquéfié dans la tour 31 pour s'en servir à nouveau comme agent de traitement dans l'opération déjà décrite. On introduit du méthanol d'appoint par la conduite 43, par l'intermédiaire de la conduite 32 à laquelle la conduite 43 est raccordée. Les produits de queue provenant de la tour 41, qui comprennent un mélange aqueux de composés oxygénés en dissolution, à savoir les alcools, les aldéhydes, les cétones, les acides relativement lourds, ainsi que des esters en proportions relativement plus faibles, passent ensuite par la conduite 42 dans l'appareil d'hydrogénation 44. L'appareil ou réacteur d'hydrogénation 44 est agencé pour assurer, par les moyens classiques, l'hydrogénation catalytique des aldéhydes et des cétones présentes dans ledit mélange en leurs alcools correspondants. On introduit l'hydrogène utilisé dans le réacteur 44 par la conduite 45. A la suite de la transformation des aldéhydes et des cétones en alcool dans le réacteur d'hydrogénation 44, on soutire les produits de la réaction comme produits de queue par la conduite 46. Les produits de queue ainsi obtenus sont refroidis et passent par la conduite 46 vers un séparateur 47. Dans le séparateur 47, on réalise la séparation entre d'une part le mélange aqueux d'alcools, d'acides et d'esters, qui est soutiré comme produit de queue par la conduite 48, et d'autre part l'hydrogène libre qui est recirculé vers le réacteur 44 par la conduite 49 en passant par la conduite 45 à laquelle la conduite 49 est reliée.

Pour réaliser une séparation sensiblement totale des alcools d'avec les acides et esters organiques présents dans le mélange aqueux dans

la conduite 48, on amène ensuite ce mélange en contact avec une base ou une solution alcaline aqueuse pour transformer les acides organiques en une solution aqueuse des sels alcalins correspondants et saponifier les esters. A cet effet on envoie ensuite le mélange contenu dans la conduite 48, par l'intermédiaire de cette conduite, dans un bac de traitement caustique 50 dans lequel il est intimement mélangé avec une base, par exemple de la soude ou de la potasse caustiques, introduite en proportion convenable par la conduite 51. Le mélange résultant provenant du bac de traitement 50, comprenant une solution aqueuse d'alcools et de sels alcalins des acides organiques, sort par la conduite 52.

La demanderesse a constaté que si l'on soumet ledit mélange aqueux d'alcools et de sels alcalins des acides organiques à un fractionnement par phases, il est impossible d'obtenir une séparation à peu près totale des alcools et des sels alcalins en raison de la solubilité mutuelle existant entre les constituants de ces phases. La demanderesse a trouvé, d'autre part, qu'une simple distillation des alcools d'avec les sels alcalins n'est pas réalisable en pratique, car le point d'ébullition de quelques-uns des constituants alcooliques présents est trop élevé pour permettre une distillation à la pression atmosphérique sans décomposition. Pour surmonter les inconvénients qui résulteraient de ces procédés, la demanderesse soumet ensuite le mélange précité à une dépression pour évaporer la quasi-totalité des alcools présents, afin de laisser, en tant que résidu, des sels alcalins secs, comme on l'a décrit plus complètement dans la demande de brevet américain antérieure n° 776.366 déposée le 26 septembre 1947. Dans ce but, le mélange circulant dans la conduite 52 est ensuite préchauffé par tous moyens connus appropriés, non représentés sur le dessin, afin d'en élever la température à un degré voisin de celui où a lieu l'évaporation, mais en-dessous du point de décomposition des constituants du mélange. Le mélange chauffé est ensuite envoyé par la conduite 52 vers une chambre d'évaporation figurée sur le dessin par le sécheur à vide 53. Dans le sécheur 53, le mélange est ensuite soumis à l'évaporation, ou à l'évaporation instantanée sous pression réduite, inférieure à la pression atmosphérique. Il faut remarquer ici que l'opération sus-mentionnée peut être mise en œuvre en marche discontinue ou continue. En marche continue, on peut envoyer le mélange contenu dans la conduite 52 dans le sécheur 53 sous forme d'un brouillard; on évacue les vapeurs d'alcool résultantes au sommet et on soutire les sels secs résiduels à la partie inférieure, par l'intermédiaire d'un joint étanche, tel qu'une trémie

à sas. Lorsqu'on veut mettre en œuvre l'opération précédente d'une manière continue, on peut également utiliser à cet effet un sécheur à tambour fermé. Dans ce dernier cas, les alcools s'évaporent sur la surface chaude des tambours et on enlève de façon continue le gâteau de sels résiduel par râclage à la surface du tambour tournant et on l'évacue par un joint étanche.

Les alcools séparés dans le sécheur 53 sortent à la partie supérieure sous forme de vapeurs par la conduite 54. Ces vapeurs sont ensuite condensées et envoyées par la conduite 54 vers une tour de distillation 55. On chauffe la tour 55 aux conditions correctes de température et de pression pour distiller, à sa partie supérieure, les alcools de point d'ébullition relativement bas sous forme de mélange aqueux, évacué par la conduite 56 et pouvant être acheminé vers un appareil de fractionnement approprié pour la séparation de certains constituants isolés. Les produits de queue de la tour 55, comprenant les alcools relativement lourds, sensiblement exempts d'eau, sont évacués par la conduite 57 et on peut aussi les acheminer vers des appareils de fractionnement connus de type convenable pour en séparer les constituants isolés.

Les sels alcalins séparés des acides organiques sortent comme produits de queue de la tour 53 par la conduite 58. On envoie ensuite ces sels par gravité à travers la conduite 58 vers un séparateur 59. Pour assurer la régénération des acides organiques dans la conduite 58 à partir de leurs sels, on injecte dans cette conduite, par la conduite 60, un acide minéral. L'acide minéral ainsi introduit dans la conduite 58 par la conduite 60 peut être un acide minéral à point d'ébullition élevé, supérieur à celui de l'eau, tel que l'acide sulfurique, ou un acide minéral formant avec l'eau un azéotrope à point d'ébullition maximum, comme l'acide chlorhydrique.

Le mélange aqueux résultant se trouvant dans le séparateur 59, et comprenant des acides organiques libres et des sels alcalins de l'acide minéral introduit, se sépare en deux phases. En raison de leur insolubilité dans la solution aqueuse, les acides organiques relativement lourds seront obtenus sous la forme d'une phase supérieure riche en acide dans le séparateur 59 d'où on les évacue par la conduite supérieure 61. La phase inférieure, riche en eau, qui se forme dans le séparateur 59 et qui comprend des sels minéraux et des acides organiques solubles dans l'eau et relativement plus légers est évacuée comme produits de queue par la conduite 62, pour subir les autres traitements du procédé décrits ci-après.

La phase supérieure, riche en acides, reliée du séparateur 59 par la conduite 61 et qui comprend lesdits acides organiques relativement lourds, peut aussi renfermer quelques-uns des acides relativement moins denses et de l'eau en proportions réduites. En conséquence, on envoie ensuite ce mélange par le conduit 61 vers une tour de distillation 63. La tour de distillation 63 fonctionne sous les conditions de température et de pression efficaces pour distiller à son sommet un mélange aqueux des acides relativement légers, mélange que l'on évacue sous la forme d'une fraction à point d'ébullition relativement bas par la conduite 64 pour subir les traitements ultérieurs du procédé, décrits plus loin, tandis que les acides plus denses se séparent sous la forme d'une fraction inférieure à point d'ébullition plus élevé, que l'on extrait par la conduite 65 dans un état sensiblement anhydre et peut être acheminés vers tout dispositif de fractionnement d'acide de type connu permettant de récupérer les acides isolés pour les utiliser dans des procédés en dehors du procédé objet de l'invention.

Il y a lieu ici de remarquer que si on le désire, on peut soumettre les produits de queue sus-mentionnés provenant de la tour 41 (et qui comprennent un mélange aqueux de composés oxygénés en dissolution, à savoir des esters en proportions relativement réduites), à un stade de séparation préliminaire, avant l'hydrogénation sus-mentionnée dans le réacteur 44. Dans ce but, on peut envoyer le mélange contenu dans la conduite 42, par l'intermédiaire de la conduite 66, vers un décanteur 67 afin de séparer dès ce moment les produits chimiques solubles dans l'huile des produits chimiques solubles dans l'eau contenus dans le mélange. Cette séparation peut être désirable en raison du fait que l'absence d'eau dans le réacteur 44 facilitera l'hydrogénation des aldéhydes et des cétones en alcools. Dans le décanteur 67, on obtient ainsi une couche supérieure d'huile et une couche inférieure aqueuse, chaque couche contenant une partie de chaque catégorie des corps présents dans le mélange circulant dans la conduite 42. On envoie ensuite la couche supérieure d'huile provenant du décanteur 67 dans le réacteur 44, par la conduite 68, par l'intermédiaire de la conduite 42, pour l'hydrogénation des aldéhydes et des cétones en alcools comme on l'a déjà décrit précédemment. La couche inférieure aqueuse provenant du décanteur 67 sort par la conduite 69, en se réunissant aux produits de queue provenant du laveur d'huile 27 présents dans la conduite 29, et le courant ainsi formé passe par la conduite 29 dans la conduite 26 où il se réunit à son tour à la phase liquide

constituée par les produits aqueux véhiculés par la conduite 17.

Comme on l'a déjà indiqué plus haut, le courant mixte circulant dans la conduite 17 comprend un mélange aqueux de méthanol et d'alcools supérieurs, des aldéhydes, des cétones, des acides et des esters en C2 et supérieurs. Ce mélange aqueux est ensuite envoyé par la conduite 17 dans une tour de distillation 70 servant de séparateur d'alcool. Dans la tour 70, on chauffe le mélange de composés oxygénés dans les conditions convenables de température et de pression pour distiller à sa partie supérieure les alcools, les aldéhydes, les cétones et les esters qui sont évacués par la conduite 71. Les produits de queue de la tour 70, constitués par une solution aqueuse d'acides organiques relativement légers, sortent par la conduite 72 pour subir de nouveaux traitements dans la suite du procédé, décrits plus loin. Ainsi qu'on l'a déjà indiqué, les gaz du laveur 19 sont mis en contact intime avec une solution aqueuse d'acides organiques relativement légers, pour extraire les composés oxygénés présents. Il est par suite possible de faire passer les produits de queue provenant de la tour 70 (constitués par un mélange aqueux d'acides organiques relativement légers) et évacués par la conduite 72, directement dans le laveur 19 par l'intermédiaire de la conduite 20 à laquelle la conduite 72 est raccordée.

Le produit de tête provenant de la tour 70 et comprenant un mélange d'alcools, d'aldéhydes, de cétones et d'esters relativement légers, passe par la conduite 71 vers une tour de distillation 73. Dans la tour 73, on chauffe le mélange dans des conditions correctes de température et de pression efficaces pour distiller à sa partie supérieure les constituants du mélange dont le point d'ébullition est le plus bas, et qui peuvent être l'acétaldéhyde, la propionaldéhyde, le méthanol, la méthyl-éthylcétone et l'acétone que l'on évacue par la conduite 74. Les produits de queue provenant de la tour 73, constitués par les alcools relativement légers et les cétones, sortent par la conduite 75. Ces produits de queue peuvent renfermer les alcools ayant jusqu'à 8 atomes de carbone par molécule ou davantage, des aldéhydes à point d'ébullition supérieur à celui de la propionaldéhyde, et peuvent contenir en outre des cétones, des esters, des traces d'acides organiques et de l'eau. On peut envoyer ensuite le produit de tête provenant de la tour 73 par la conduite 74 dans une tour de distillation 76. On chauffe celle-ci sous les conditions de température et de pression correctes pour distiller comme produit de tête les constituants du mélange ayant le point d'ébullition le plus

bas, non supérieur à celui de la propionaldéhyde. Ces constituants peuvent sortir par la conduite 77 pour utilisation ou traitements en dehors du cadre de l'invention. Les produits de queue provenant de la tour 76 et comprenant ceux des composés oxygénés dont le point d'ébullition n'est pas supérieur à celui de la méthyl-éthylcétone (et qui renferment normalement du méthanol et de l'acétone) sortent par la conduite 78 pour utilisation ou traitement en dehors du cadre de l'invention. Il faut remarquer ici qu'éventuellement, on peut si on le veut envoyer le méthanol présent dans la conduite 32, comme on l'a signalé, dans la conduite 79 pour le réunir au produit de tête de la tour 70 circulant dans la conduite 71, à laquelle la conduite 79 est raccordée pour subir à nouveau la séparation par le procédé décrit plus haut.

Comme on l'a déjà signalé, le produit de tête provenant de la tour 76 comprend les constituants à bas point d'ébullition du mélange introduit dans la tour par la conduite 74, dont le point d'ébullition n'est pas supérieur à celui de la propionaldéhyde. Ce produit de tête peut ensuite soit sortir par la conduite 77, comme on l'a indiqué, soit être mélangé dans la conduite 77 au produit de queue de la tour 73 passant dans la conduite 75 à laquelle la conduite 77 est raccordée. On obtient ainsi dans la conduite 77 un mélange qui peut comprendre des alcools ayant jusqu'à huit atomes de carbone ou davantage, des aldéhydes, des cétones, des esters, des traces d'acides organiques et de l'eau. On envoie ensuite ce mélange par la conduite 80 dans un réacteur d'hydrogénation 81. Le réacteur 81 est prévu pour permettre une hydrogénation catalytique par les moyens classiques, des aldéhydes et des cétones présents dans le mélange précité, pour les convertir en leurs alcools correspondants. On introduit l'hydrogène utilisé dans le réacteur 81 par la conduite 82. A la suite de la conversion des aldéhydes et des cétones en alcools dans le réacteur 81, le produit de la réaction sort sous la forme d'un produit de queue par la conduite 83. On refroidit les produits de queue ainsi obtenus et on les envoie par la conduite 83 dans un séparateur 84. Dans celui-ci, on obtient la séparation entre le mélange aqueux d'alcools, d'acides et d'esters (qui est évacué sous forme d'un produit de queue par la conduite 85) et l'hydrogène libre qui est renvoyé vers le réacteur 81 par la conduite 86, en passant par la conduite 82 raccordée à la conduite 86.

Comme on l'a déjà exposé, on soumet à l'hydrogénation les mélanges précités d'aldéhydes, de cétones, d'alcools, d'acides organiques et d'esters introduits dans les réacteurs 44 et 81

pour convertir les aldéhydes et les cétones présents en leurs alcools correspondants. On a constaté néanmoins qu'il est avantageux, du point de vue économique, d'éliminer les aldéhydes existant dans lesdits mélanges afin d'éviter une polymérisation ultérieure des aldéhydes ou la formation d'acétal lors du traitement de ces mélanges, ce qui rendrait en effet extrêmement difficile la séparation ultérieure de ces composés d'avec les aldéhydes présents. Il est en conséquence désirable d'hydrogéner sélectivement les aldéhydes présents dans ces mélanges en leurs alcools correspondants sans qu'il y ait en même temps une hydrogénation appréciable des cétones. Cependant, lorsqu'on tente de soumettre les aldéhydes à une hydrogénation sélective en alcools en présence de cétones, on se heurte à de grosses difficultés parce que les conditions de température et de pression nécessaires pour convertir en alcools les aldéhydes d'une part et les cétones de l'autre sont très semblables.

On a découvert pouvoir réaliser l'hydrogénation sélective des aldéhydes en présence des cétones pour les transformer en alcools correspondants sans hydrogéner à un degré notable les cétones, en soumettant les mélanges précités circulant dans les conduites 42 et 80 à une hydrogénation sélective dans les réacteurs 44 et 81 respectivement, à une température comprise entre 24 et 300° environ et sous une pression absolue comprise entre 1 et 140 kg/cm² environ en présence d'un catalyseur d'hydrogénation. Celui-ci peut être constitué par un métal de nombre atomique supérieur à 23. De préférence, on utilise des catalyseurs tels que l'oxyde de cuivre, l'oxyde de chrome, la chromite de cuivre, l'oxyde de zinc, la chromite de zinc, le nickel, le ruthénium, le molybdène, l'argent, le platine, le cobalt et le fer. Il s'est révélé qu'à l'intérieur des marges de température et de pression susmentionnées, il existe des limites définies de façon plus étroites, entre lesquelles certains catalyseurs particuliers ou des mélanges de certains catalyseurs, choisis parmi ceux énumérés ci-dessus, conduisent à de meilleurs résultats quant à l'hydrogénation sélective des aldéhydes en alcools en présence de cétones. C'est ainsi, par exemple, qu'on a constaté, conformément aux résultats expérimentaux présentés plus loin que, lorsque le catalyseur utilisé comprend un mélange d'oxyde de cuivre et d'oxyde de chrome et contient ces deux constituants en proportions notables, par exemple dans le rapport 1:2 il est plus avantageux de conduire l'hydrogénation sélective des aldéhydes à une température comprise entre 93° et 107°² environ, et à une pression absolue comprise entre 21 et 35 kg/cm². Lorsque le catalyseur comprend un mélange

d'oxyde de zinc et d'oxyde de chrome, chaque oxyde étant présent en proportion notable, par exemple dans le rapport de 1 à 2 du premier au second, les conditions optima pour l'hydrogénation sélective de l'aldéhyde sont une température comprise entre 121° et 149° environ et une pression absolue comprise entre 28 et 42 kg/cm² environ. Si le catalyseur comprend du fer, il est préférable de conduire l'hydrogénation sélective des aldéhydes dans lesdits mélanges entre 93°³ et 176°⁷ environ et à une pression absolue comprise entre 21 et 35 kg/cm² environ. Les divers catalyseurs particuliers servant à l'hydrogénation sélective des aldéhydes en alcools, comprenant de l'oxyde de cuivre, de l'oxyde de chrome, ou n'importe lesquels des catalyseurs sus-énumérés seuls ou en mélange, pourront être utilisés avec efficacité conformément au procédé sus-mentionné à l'intérieur de la marge de températures indiquée plus haut, c'est-à-dire entre 24° et 300° environ, et de la marge étendue de pressions, à savoir entre 1,05 et 140 kg/cm² (pression absolue). Quelle que soit la nature du catalyseur ou du mélange de catalyseurs choisis, ceux-ci pourront se trouver dans les réacteurs 44 et 81 soit sous la forme d'un lit fixe ou fluidifié, soit sous celle d'une suspension; on préfère cependant les catalyseurs à lit fixe.

Il y a lieu de noter que, bien que les mélanges précités d'aldéhydes et de cétones contiennent en outre d'autres composés organiques oxygénés, tels que des esters ou des acides, on ne rencontre pas de difficultés supplémentaires dans l'hydrogénation sélective des aldéhydes en présence de cétones et des autres composés oxygénés. En effet, les conditions de température et de pression nécessaires pour convertir par hydrogénation les esters et acides en alcools sont relativement plus sévères que pour l'hydrogénation des aldéhydes et des cétones en alcools. Par suite, le procédé sus-indiqué peut être mis en œuvre avec succès pour l'hydrogénation sélective des aldéhydes en les alcools correspondants en présence des cétones, cela malgré la présence éventuelle d'autres composés organiques oxygénés.

Comme on l'a déjà dit, on a constaté que les divers catalyseurs d'hydrogénation seuls ou en mélange, de préférence ceux dont le nombre atomique est supérieur à 23, conduisent au meilleur résultat lorsqu'on les utilise à l'intérieur des limites étroites définies ci-dessus, comprises elles-mêmes entre les limites plus larges de température et de pression également indiquées, lorsqu'on veut réaliser l'hydrogénation sélective des aldéhydes en alcools en présence de cétones, sans hydrogéner sensiblement ces dernières. Le tableau ci-après donne des résultats approxi-

matifs obtenus en utilisant un catalyseur comprenant de l'oxyde de cuivre et de l'oxyde de carbone dans le rapport 1:2, et un catalyseur comprenant du fer, ces deux catalyseurs étant à lit fixe, en vue de l'hydrogénation sélective en

alcools, sous des conditions variables, des aldéhydes du mélange introduit dans les réacteurs 44 et 81 par les conduites 42 et 80 respectivement, sans que les cétones présentes soient sensiblement hydrogénées.

TABLEAU I.

	CATALYSEURS.				
	OXYDE DE CUIVRE-OXYDE DE CHROME.				FER.
	28	35	35	35	
Pression (kg/cm ²).....	28	35	35	35	35
Température (°C).....	101,7	101,9	121,1	232,2	176,7
Hydrogénation des aldéhydes (poids en p. 100).....	58	92	95	95	91
Hydrogénation des cétones (poids en p. 100).....	0	0	77	90	3

Ce tableau fait ressortir la sélectivité entière du catalyseur à oxyde de cuivre-oxyde de chrome pour l'hydrogénation des aldéhydes en alcools sans hydrogéner en même temps à un degré sensible les cétones en présence, à la température de 101°7 et à une pression absolue comprise entre 28 et 35 kg/cm² environ. De même, la sélectivité quasi-totale du catalyseur au fer apparaît à la température de 176°7 environ et sous une pression absolue d'environ 35 kg/cm². Par contre, on remarquera la non-sélectivité du catalyseur oxyde de cuivre-oxyde de chrome lorsque la température d'hydrogénation est portée dans la marge comprise entre 121°1 et 232°2 environ, en conservant une pression absolue d'environ 35 kg/cm². Par suite, lorsqu'on abaisse la pression à une valeur inférieure à 35 kg/cm² abs., on pourra recourir à une gamme de températures plus élevée.

Les produits issus des réacteurs 44 et 81 comprennent des mélanges d'alcools, de cétones, d'esters et d'acides et peuvent contenir, en outre, en proportions variables, les divers agents de traitement introduits dans les tours 19 et 23. On extrait ces mélanges de ces réacteurs et on peut, si on le désire, les soumettre ensuite à une hydrogénation plus poussée pour convertir les cétones, les esters et les acides présents en alcools par les procédés classiques.

Pour obtenir une séparation quasi-totale des alcools d'avec les acides organiques et les esters présents dans le mélange aqueux de la conduite 85, on met ensuite ce mélange en présence d'une base ou d'une solution alcaline aqueuse, telle que la soude caustique ou la potasse caustique, afin de convertir les acides organiques en une solution aqueuse des sels alcalins correspondants et de saponifier les esters. Dans ce but, on fait passer le mélange de la conduite 85 dans un bac de traitement caustique 87 dans lequel il est intimement mélangé avec une base intro-

duite en proportion convenable par la conduite 88. Le mélange résultant provenant du bac 87 et comprenant une solution aqueuse d'alcool et de sels alcalins des acides organiques, sort par la conduite 89.

Ladite solution aqueuse d'alcools et de sels alcalins des acides organiques dans la conduite 89 peut contenir, en proportions relativement réduites, des hydrocarbures en tant qu'impuretés. Ces hydrocarbures présents dans ce mélange doivent en être éliminés si l'on veut obtenir ultérieurement des alcools purs. On a constaté que les hydrocarbures tendent à se concentrer sous la forme de leurs azéotropes alcooliques homogènes dans les fractions de distillation prélevées entre les divers alcools. Dans les solutions alcooliques aqueuses de ce genre, il est possible d'éliminer efficacement et économiquement les impuretés hydrocarbonées, au moyen d'un ou de plusieurs hydrocarbures qui sont eux-mêmes aisément éliminables. En principe, le procédé peut être envisagé comme une dilution plutôt qu'une extraction, en ce sens que les hydrocarbures indésirables sont remplacés par un ou plusieurs desdits hydrocarbures sus-mentionnés faciles à éliminer.

L'un de ces hydrocarbures est le n-pentane, qui est très commode pour l'utilisation générale dans le procédé en question, comme le prouvent les résultats d'expériences faites en laboratoire. Il faut noter pourtant que l'opération ne se limite pas à l'utilisation exclusive du pentane dans le but indiqué, et que l'on pourrait utiliser avec succès d'autres hydrocarbures, soit plus légers, soit plus lourds, tels que le butane ou l'heptane. Le butane a l'avantage de ne pas former d'azéotrope connu avec le méthanol, bien qu'il ait une grande solubilité dans les solutions aqueuses d'alcool. D'un autre côté, il peut être intéressant d'utiliser des hydrocarbures plus lourds comme solvants, par exemple l'hexane,

qui est moins soluble que le pentane mais qui exige la séparation des hydrocarbures légers d'avec l'hexane en plus de la séparation de l'hexane d'avec les hydrocarbures plus lourds. Le choix d'un hydrocarbure approprié sera influencé par sa solubilité et son point d'ébullition ou les points d'ébullition des azéotropes qu'il forme avec les alcools légers.

Pour réaliser la séparation de ces impuretés hydrocarbonées, on envoie le mélange du bac à traitement caustique 87 par la conduite 89 dans une tour d'extraction 90. Dans celle-ci, on soumet le mélange introduit par la conduite 89 à un contact intime avec un courant, circulant en sens inverse, de pentane ou d'un autre agent de traitement hydrocarboné approprié, introduit à la partie inférieure de la tour 90 par la conduite 91. L'agent de traitement et le mélange alcoolique précité, contenant les hydrocarbures, sont mis dans la tour 90 en présence l'un de l'autre sous des conditions qui assurent l'absorption effective des hydrocarbures présents par l'agent de traitement. Pour éviter la perte d'une fraction de la phase alcoolique produite dans la tour 90 au sein de l'extrait de l'agent de traitement, on peut introduire de l'eau en un point situé au sommet de la tour 90, par la conduite 92, afin de réabsorber l'alcool provenant de l'extrait ainsi obtenu. La fraction de queue ainsi produite dans la tour 90, comprenant un mélange aqueux d'alcools ayant jusqu'à huit atomes de carbone ou davantage, des sels alcalins d'acides organiques lourds, un excès de base et une fraction du pentane ayant servi d'agent de traitement, est évacuée par la conduite 93 pour subir de nouveaux traitements décrits plus loin. Le produit de tête extrait de la tour 90, comprenant le gros du pentane de traitement et les hydrocarbures supérieurs, en même temps que de petites quantités d'alcools, est évacué par la conduite 94 pour utilisation ou traitement en dehors du cadre de l'invention. On envoie ensuite les produits de queue provenant de la tour 90 par la conduite 93 vers une tour de distillation 95 pour effectuer l'élimination du pentane servant d'agent de traitement d'avec le courant alcoolique. Dans la tour 95, on chauffe le mélange dans les conditions voulues de température et de pression pour distiller à la partie supérieure le pentane que l'on évacue par la conduite 91 pour être réutilisé dans la tour 90, comme on l'a vu. On introduit du pentane d'appoint par la conduite 96 dans la conduite 91, raccordée à la conduite 96.

A la suite du procédé que l'on vient de décrire, les produits de queue de la tour 95 soutirés par la conduite 97 comprennent un mélange aqueux d'alcools, de sels d'acides organiques et

de la base en excès. On envoie ensuite ce mélange aqueux par la conduite 97 dans une tour de distillation 98. On conduit celle-ci sous les conditions voulues de température et de pression pour distiller à sa partie supérieure une fraction constituée par une solution aqueuse des alcools relativement légers évacués par la conduite 99, et que l'on peut envoyer dans tout appareil de fractionnement classique, connu du technicien, en vue de la séparation des divers constituants alcooliques isolés. Les produits de queue de la tour 98, comprenant un mélange aqueux de sels d'acides organiques et de l'alcali en excès, sortent par la conduite 100.

Conformément au procédé objet de l'invention, on soumet à de nouveaux traitements le mélange aqueux de la conduite 100 pour séparer les acides organiques présents de leurs sels. Ce mélange est en conséquence mis en contact dans la conduite 100 avec un acide minéral à haut point d'ébullition, supérieur à celui de l'eau, tel que l'acide sulfurique, ou un acide minéral formant avec l'eau un azéotrope à point d'ébullition maximum comme l'acide chlorhydrique. On introduit l'acide minéral ainsi utilisé dans la conduite 100 par la conduite 101, avec laquelle la conduite 100 communique. La solution résultante se trouvant dans la conduite 101, qui comprend des sels minéraux, de l'acide minéral en excès, des acides organiques libres, et de l'eau en excès, passe par la conduite 101 et se mélange à la phase inférieure riche en eau précitée provenant du séparateur 59 dans la conduite 62, comprenant des sels minéraux et des acides organiques solubles dans l'eau, plus légers.

Comme on l'a dit précédemment, les produits de queue soutirés de la tour 70 par la conduite 72 comprennent un mélange aqueux d'acides organiques relativement légers. Ces produits de queue peuvent ensuite être réunis, dans cette conduite, avec le mélange aqueux précité d'acides organiques relativement légers, de sels minéraux et d'acide minéral introduit en excès circulant dans la conduite 62, pour subir la suite des traitements. En conséquence, le courant circulant dans la conduite 72 est ensuite envoyé dans une tour d'extraction 102. Dans celle-ci, on soumet le courant introduit par la conduite 72 à un contact intime avec un courant, circulant en sens inverse, d'un agent de traitement constitué par un solvant oxygéné et servant d'extracteur d'acide, par exemple l'acétate d'éthyle, l'éthyl-éther, l'isopropyl-éther, ou une cétone telle que la méthyl-propyl-cétone, soit seuls, soit en mélange, introduits dans la tour 102 par la conduite 103. On met en contact l'agent de traitement et le courant aqueux d'acides organiques dans la tour 102 sous des conditions assu-

rant l'absorption par l'agent de traitement d'une forte proportion des acides contenus dans le courant aqueux d'acides organiques circulant dans la conduite 72. L'extrait ainsi obtenu comprend un mélange riche en acide contenant des acides organiques, du solvant en excès et une quantité proportionnellement petite d'eau, et sort en tant que produit de tête de la tour 102 par la conduite 104. Les produits de queue de la tour 102, comprenant un raffinat qui contient une partie du solvant et une quantité d'eau proportionnellement grande, sortent par la conduite 105.

Comme on l'a vu, on évacue comme produit de tête, par la conduite 104, l'extrait de la tour 102, comprenant un mélange riche en acide qui contient des acides organiques, du solvant en excès et une quantité proportionnellement faible d'eau; on l'envoie dans une tour de déshydratation 106, qui joue le rôle de séparateur de l'agent de traitement solvant. On chauffe la tour 106 sous des conditions telles de température et de pression qu'il se distille à sa partie supérieure une fraction constituée par un mélange qui renferme la quasi-totalité du solvant et l'eau présente dans la conduite 104, mélange que l'on évacue par la conduite 103, pour l'envoyer dans la tour 102 afin d'y resservir comme solvant dans l'opération que l'on vient de décrire. Les produits de queue de la tour 106, comprenant les acides organiques en C2 et plus lourds, sensiblement exempts d'eau et de solvant, sortent par la conduite 107 et on peut les envoyer dans tout appareil connu de fractionnement des acides, dans lequel les divers acides qui les constituent peuvent être extraits pour utilisation en dehors du cadre de l'invention.

Ainsi qu'on l'a déjà dit, le raffinat provenant de la tour 102 contient une partie du solvant et une quantité proportionnellement considérable d'eau, des sels inorganiques et l'excès de l'acide minéral introduit. On envoie ensuite ce raffinat par la conduite 105 dans une tour de distillation 108. On chauffe celle-ci sous les conditions de température et de pression voulues pour distiller comme produit de tête les azéotropes aqueux de l'agent de traitement solvant, et que l'on évacue par la conduite 109. Les produits de queue de la tour 108, comprenant l'excès d'eau, des sels minéraux et tout excès éventuel d'acide minéral introduit, sortent par la conduite 110. Les mélanges azéotropiques aqueux de l'agent de traitement solvant, évacués à la partie supérieure de la tour 108 par la conduite 109 passent dans un séparateur 111. Dans ce séparateur, il se sépare une couche supérieure contenant le solvant, et une couche inférieure aqueuse soufrée comme produit de

queue par la conduite 112 et envoyée dans la tour 108 pour subir le traitement ultérieur indiqué ci-dessus. La couche supérieure provenant du séparateur 111, contenant le solvant, passe par la conduite 113 et par la conduite 103 avec laquelle la conduite 113 communique, dans la tour 102 pour y être réutilisée comme on l'a dit plus haut. On ajoute du solvant d'appoint dans la conduite 103 par la conduite 114 avec laquelle la conduite 103 est raccordée. Il faut faire remarquer ici que, ainsi qu'on l'a déjà indiqué, le produit de tête évacué de la tour 63 par la conduite 64 comprend un mélange aqueux d'acides minéraux relativement légers. En conséquence, ce mélange peut ensuite être envoyé par la conduite 64 dans la conduite 103 pour subir la déshydratation dans la tour 106 comme on l'a décrit plus haut.

Dans certains cas, le mélange d'acides organiques sensiblement exempts d'eau, extrait de la tour 106 par la conduite 107, peut contenir, en très faibles quantités, des alcools et des carbonyles en tant qu'impuretés. Si on le désire, on peut éliminer ces impuretés par des procédés tels que la polymérisation. En conséquence, le mélange circulant dans la conduite 107 peut être envoyé par la conduite 115 à laquelle la conduite 107 est raccordée, dans un bac de traitement acide 116. Dans le bac 116 on met en contact le mélange avec un agent de polymérisation tel qu'un acide minéral qui peut être l'acide sulfurique, introduit dans la conduite 117 en quantité suffisante pour polymériser toutes les dites impuretés présentes, qui forment ainsi une boue. On envoie ensuite le mélange provenant du bac 116 par la conduite 118 vers une tour d'évaporation représentée sur le dessin sous la forme d'une tour de vaporisation instantanée 119. Dans cette tour 119, on soumet le mélange à une vaporisation instantanée pour réaliser la séparation entre les acides organiques légers anhydres évacués par la conduite 120 d'une part et les alcools et les carbonyles polymérisés évacués sous la forme d'un résidu par la conduite 121 d'autre part. Le mélange d'acides anhydres évacué par la conduite 120 peut renfermer certaines quantités de soufre comme impuretés. Ce mélange passe ensuite, par la conduite 120, vers une zone de séparation représentée sur le dessin par la tour de séparation 122 où on insuffle de l'air introduit en un point bas de la tour 122 par la conduite 123. A la suite du traitement dans le séparateur 122, le soufre présent dans le mélange acide introduit par la conduite 120 est évacué à la partie supérieure sous la forme d'anhydride sulfureux par la conduite 124, tandis que les acides organiques légers, sensiblement exempts d'eau et débarrassés de toutes les

impuretés sus-mentionnées, sortent par la conduite 125 par l'intermédiaire de la conduite 107 avec laquelle la conduite 125 est raccordée, pour subir ultérieurement un nouveau fractionnement de leurs constituants acides divers.

Ainsi, la présente invention se caractérise par la combinaison d'opérations ou de stades opératoires au cours desquels le produit de synthèse sus-défini est condensé et séparé en une phase huile, une phase de produits aqueux et une phase de gaz non condensés, phases qui sont à leur tour traitées au cours d'une série de stades en corrélation mutuelle aboutissant à la séparation entre les composés organiques oxygénés sus-définis et les hydrocarbures. Parmi ces derniers stades opératoires coordonnés, les principaux sont :

I. Séparation du produit de réaction en trois phases (à savoir : une phase de gaz non condensés et deux phases liquides, à savoir une phase de produits huileux et une phase de produits aqueux); lavage à l'eau de la phase liquide huileuse pour obtenir une couche inférieure aqueuse comprenant les composés oxygénés dissous et les hydrocarbures; séparation de ces couches; traitement d'extraction sur la couche huileuse supérieure au moyen d'une solution aqueuse d'un alcool soluble dans l'eau pour obtenir un raffinat comprenant une proportion majeure d'hydrocarbures et une proportion mineure de composés organiques oxygénés présents dans la couche supérieure d'huile, et un extrait comprenant une proportion majeure de composés oxygénés et une proportion mineure d'hydrocarbures présents dans cette couche; extraction de l'extrait obtenu par une huile de lavage hydrocarbonnée pour absorber les hydrocarbures présents; neutralisation du raffinat pour obtenir une phase supérieure comprenant des hydrocarbures exempts d'acide et une phase inférieure comprenant une solution aqueuse de sels alcalins; réunion de la couche aqueuse inférieure obtenue dans le lavage par l'eau de la phase liquide huileuse, à la phase liquide aqueuse; fractionnement du courant mixte résultant en une fraction à point d'ébullition relativement bas comprenant les composés oxygénés non acides et une proportion mineure des acides organiques présents dans la phase liquide aqueuse, et une fraction à point d'ébullition relativement élevé comprenant une proportion majeure des acides organiques présents dans la phase liquide aqueuse; lavage de la phase gazeuse non condensée avec ladite fraction à point d'ébullition relativement haut pour obtenir un courant gazeux lavé comprenant une proportion majeure d'hydrocarbures et une proportion mineure d'acides organiques présents

dans la phase des gaz non condensés et une couche inférieure aqueuse comprenant les composés oxygénés dissous; réunion de cette dernière couche aqueuse inférieure avec la phase liquide aqueuse pour traitement ultérieur; et neutralisation du courant gazeux lavé pour obtenir une phase supérieure comprenant des hydrocarbures exempts d'acide et une phase inférieure comprenant une solution aqueuse de sels alcalins;

II. Les stades opératoires de I. dans lesquels l'extrait obtenu par traitement de la couche supérieure huileuse par la solution aqueuse de l'alcool soluble dans l'eau est hydrogéné pour convertir les aldéhydes et les cétones présentes en leurs alcools correspondants ou pour hydrogéner sélectivement les aldéhydes en alcools sans hydrogénation des cétones;

III. Les stades opératoires de I. et II. dans lesquels la couche inférieure aqueuse obtenue dans le lavage à l'eau de la phase liquide huileuse, est réunie à la phase liquide aqueuse; les courants réunis sont fractionnés pour produire une fraction à point d'ébullition relativement élevé comprenant une proportion majeure des acides présents dans la phase liquide aqueuse; et ces acides sont enfin soumis à l'extraction par un solvant oxygéné servant à entraîner l'eau, pour produire des acides organiques sensiblement exempts d'eau, après séparation ultérieure du solvant;

IV. Les stades opératoires de II. dans lesquels on traite l'extrait hydrogéné, comprenant les alcools, les acides et les esters par une base pour convertir les acides en leurs sels correspondants et pour saponifier les esters; on soumet le mélange résultant à une dépression pour évaporer la quasi-totalité des alcools d'avec les sels alcalins. On acidifie les alcools par un acide minéral pour donner un mélange comprenant les acides organiques et les sels minéraux correspondants; on sépare les acides organiques d'avec les sels minéraux;

V. Les stades opératoires de IV. dans lesquels on sépare le mélange d'acides organiques et de sels inorganiques en une phase supérieure riche en acide comprenant une partie des acides et de l'eau, et une phase inférieure riche en eau comprenant le reste de ces acides et les sels inorganiques; on soumet la phase riche en eau à l'extraction par un solvant oxygéné servant à entraîner l'eau et pour obtenir un extrait comprenant les acides organiques exempts des sels inorganiques, ainsi que des acides organiques sensiblement exempts d'eau obtenus après récupération ultérieure du solvant;

VI. Les phases opératoires de I. dans lesquelles on réunit la couche inférieure aqueuse

à la phase liquide aqueuse; on fractionne les courants réunis pour donner, d'une part, une fraction à point d'ébullition relativement bas comprenant des composés organiques oxygénés non acides et une proportion mineure des acides organiques présents dans la phase liquide aqueuse et, d'autre part, une fraction à point d'ébullition relativement élevé comprenant la majeure partie des acides présents dans la phase liquide du produit aqueux; on soumet à l'hydrogénation la fraction à bas point d'ébullition pour convertir les aldéhydes et cétones présentes en leurs alcools correspondants et former un mélange comprenant des alcools, des acides organiques et des esters; on traite le mélange ainsi formé par une base pour convertir les acides organiques en leurs sels alcalins correspondants et saponifier les esters; et les alcools sont enfin séparés des sels alcalins.

Il doit être bien entendu que l'on pourra apporter diverses modifications et variantes au mode de mise en œuvre de l'invention décrit et représenté, sans s'écarter pour cela de l'esprit de l'invention.

RÉSUMÉ.

La présente invention a pour objet un procédé de traitement du produit de réaction obtenu lors de l'hydrogénation des oxydes de carbone, ce produit ayant été refroidi pour le séparer en un produit gazeux non condensé, un condensat huileux et un condensat aqueux, chacun de ces produits contenant des composés organiques oxygénés, l'invention étant caractérisée par les points suivants :

a. On lave le condensat huileux avec de l'eau pour enlever une partie des composés oxygénés qui y sont dissous et former une solution aqueuse de composés oxygénés; on introduit ladite solution aqueuse de composés oxygénés et ledit condensat huileux dans une zone de distillation commune pour obtenir une fraction à point d'ébullition relativement élevé; enfin, on lave le produit gazeux non condensé avec cette fraction pour obtenir une solution aqueuse de composés oxygénés; on renvoie cette dernière solution aqueuse vers ladite zone de distillation commune;

b. On soumet le condensat huileux après lavage à l'eau à une extraction par une solution aqueuse d'alcool pour en extraire une proportion majeure des composés oxygénés et une proportion mineure des hydrocarbures présents dans le condensat huileux;

c. On soumet à l'hydrogénation les composés oxygénés ainsi extraits pour en convertir au moins une partie en leurs alcools correspondants;

d. Les composés oxygénés extraits comprennent des aldéhydes et des cétones, et on les soumet à l'hydrogénation pour convertir lesdites aldéhydes

et, si on le désire, lesdites cétones en leurs alcools correspondants;

e. On soumet les composés oxygénés extraits à une hydrogénation sélective à une température comprise entre 24° et 301°5 environ, et sous une pression comprise entre 1 et 140 kg/cm² abs. environ, en présence d'un catalyseur d'hydrogénation, pour convertir les aldéhydes en leurs alcools correspondants sans hydrogéner sensiblement les cétones;

f. La fraction à bas point d'ébullition obtenue dans ladite zone de distillation comprend des composés oxygénés, et on soumet ceux-ci à l'hydrogénation pour en convertir au moins une partie en les alcools correspondants;

g. Les composés oxygénés présents dans ladite fraction à bas point d'ébullition comprennent des aldéhydes et des cétones, et on soumet à l'hydrogénation ces composés oxygénés pour convertir ces aldéhydes et, éventuellement, ces cétones en leurs alcools correspondants;

h. On soumet les composés oxygénés à l'hydrogénation sélective à une température comprise entre 24° et 301°5 et sous une pression comprise entre 1 et 140 kg/cm² abs. environ, en présence d'un catalyseur d'hydrogénation pour convertir les aldéhydes en leurs alcools correspondants sans qu'il y ait hydrogénation notable des cétones;

i. On sépare avant ladite hydrogénation les composés oxygénés présents dans ladite fraction à bas point d'ébullition et bouillant à une température non supérieure à celle à laquelle bout la méthyléthylcétone;

j. On sépare avant cette hydrogénation les composés oxygénés présents dans ladite fraction à bas point d'ébullition dont le point d'ébullition ne dépasse pas celui de la propionaldéhyde;

k. On soumet à une hydrogénation sélective les composés oxygénés comprenant les aldéhydes et les cétones à une température comprise entre 92°3 et 107° environ et sous une pression comprise entre 21 et 35 kg/cm² abs. environ, le catalyseur d'hydrogénation comprenant un mélange d'oxyde de cuivre et d'oxyde de chrome contenant une proportion notable de chacun de ces deux oxydes;

l. On soumet à une hydrogénation sélective les composés oxygénés comprenant les aldéhydes et les cétones, à une température comprise entre 121 et 149° environ, et sous une pression comprise entre 28 et 42 kg/cm² abs. environ, le catalyseur d'hydrogénation comprenant un mélange d'oxyde de zinc et d'oxyde de chrome contenant une proportion notable de chacun de ces oxydes;

m. On soumet à l'hydrogénation sélective les composés oxygénés comprenant les aldéhydes et

les cétones, à une température comprise entre 93°3 et 177° environ et sous une pression comprise entre 21 et 35 kg/cm² abs. environ, et ledit catalyseur comprend du fer;

n. La fraction à point d'ébullition élevé obtenue dans la zone de distillation comprend des acides organiques; on soumet cette fraction à un traitement d'extraction par un solvant oxygéné servant d'entraîneur d'eau; et on sépare de ladite fraction à point d'ébullition élevé des acides organiques sensiblement exempts d'eau;

o. Les composés oxygénés dérivant dudit condensat huileux comprennent des aldéhydes, des cétones et des acides; on soumet à l'hydrogénation les composés oxygénés extraits pour convertir les aldéhydes et les cétones en leurs alcools correspondants pour former un mélange comprenant des alcools et des acides organiques; on soumet ce mélange à un traitement

avec une base pour convertir lesdits acides en leurs sels alcalins correspondants, et on soumet le mélange résultant à une dépression pour séparer par évaporation les alcools desdits sels alcalins;

p. On acidifie les sels alcalins avec un acide minéral pour produire une solution aqueuse des acides organiques correspondants;

q. On soumet la solution aqueuse d'acides organiques à une extraction par un solvant oxygéné servant d'entraîneur d'eau, et on sépare de ladite solution aqueuse des acides organiques sensiblement exempts d'eau;

r. Ledit solvant est l'acétate d'éthyle;

s. Ledit solvant est l'éthyl-éther.

Société dite : THE M. W. KELLOGG COMPANY.

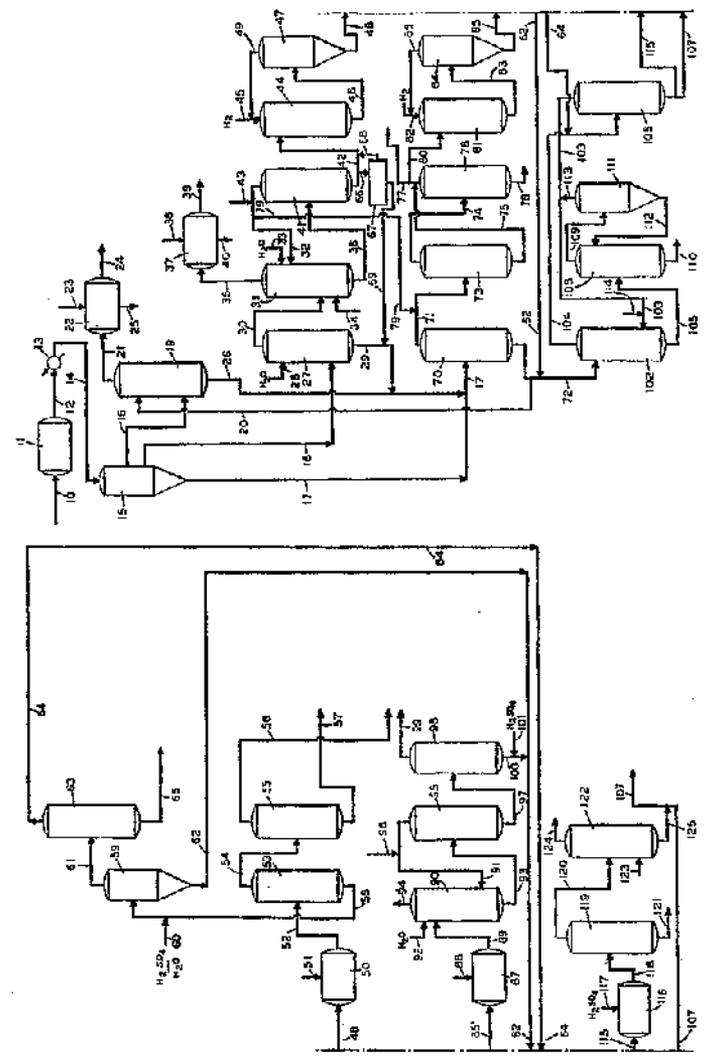
Par procuration :

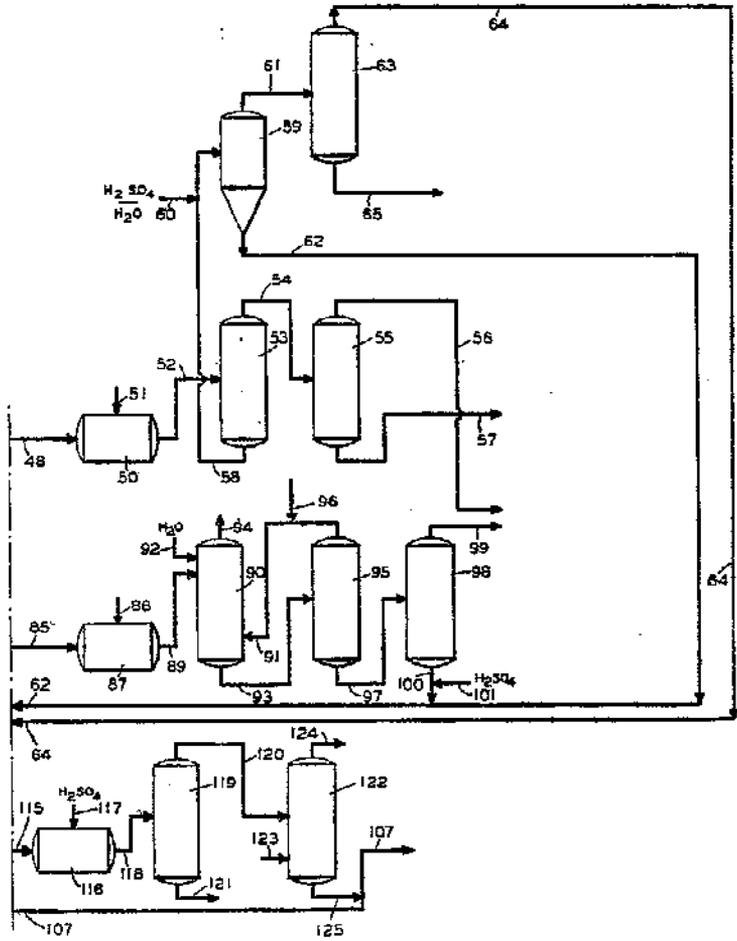
D.-A. CASALONGA.

N° 973.270

Société dite :
The M. W. Kellogg Company

Pl. unique





Société dite :
The M. W. Kellogg Company

Pl. unique

