

Procédé pour la production d'alcools insolubles dans l'eau, à partir des produits primaires de l'hydrogénation catalytique d'oxyde de carbone.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 22 juin 1949, à 13 heures, à Paris.

Délivré le 9 avril 1952. — Publié le 7 juillet 1952.

(Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7, de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.)

Les produits primaires de l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone contiennent toujours, en quantités variables, des alcools de poids moléculaires élevés et insolubles dans l'eau. Pour la séparation de ces alcools précieux, on a proposé des méthodes de distillation aussi bien que d'extraction qui comportent l'utilisation de solvants et de mélanges de solvants sélectifs, tels que les mélanges alcool-eau, possédant, grâce aux groupements moléculaires polaires, le pouvoir de dissoudre de préférence les composés comportant de l'oxygène. De même, les sels métalliques ou les corps à surface active conviennent pour l'isolement des produits de synthèse comportant de l'oxygène. Ces méthodes connues ne permettent cependant pas d'obtenir des alcools purs, car à côté des composés oxygénés que l'on veut séparer, des quantités plus ou moins grandes d'hydrocarbures passent également en solution.

On a trouvé que les alcools insolubles dans l'eau contenus dans les produits primaires d'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, peuvent être aisément isolés et séparés à l'aide de solutions aqueuses diluées des alcools inférieurs, à condition que si la solution alcoolique aqueuse séparée par couches après l'extraction soit ensuite distillée pour l'extraction des alcools inférieurs utilisés, et qu'ensuite le résidu de distillation soit dilué par de l'eau, les alcools solubles étant récupérés par distillation, après une nouvelle séparation par couches. Les solutions aqueuses d'alcool utilisées possèdent l'avantage de ne dissoudre que des quantités limitées d'hydrocarbures. Ces derniers sont entraînés par l'alcool soluble dans l'eau lors de sa distillation partielle et retournent ainsi dans le cycle du processus d'extraction.

On a avantage à utiliser des mélanges eau-alcool contenant 15-35 % en volume, de préférence 30 % en volume, d'alcools inférieurs, en particulier de l'alcool éthylique. On procède à l'extraction, à une

température normale ou élevée, d'une manière déjà connue.

Après l'extraction, on obtient à la partie inférieure une solution aqueuse d'alcool et à la partie supérieure une couche consistant en hydrocarbures. On sépare les deux couches par décantation. De la solution aqueuse d'alcools, on sépare partiellement par distillation l'alcool inférieur aqueux nécessaire à l'extraction. On sépare ainsi 50-80 %, de préférence 60-65 %, de cet alcool inférieur. Le résidu de distillation est dilué ensuite avec 0,5 à 2,0 parties en volume d'eau, de préférence avec 1,0 partie en volume. Il se produit alors une nouvelle séparation en couches. La couche supérieure contient les alcools insolubles dans l'eau, séparés des produits primaires. Comme ce processus de séparation se déroule sans formation d'émulsion, il est aisé d'isoler les alcools insolubles dans l'eau et de les purifier par distillation.

Exemple. — On a pris un mélange d'hydrocarbures, obtenu comme produit primaire de l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, distillant entre 130-360° C, présentant les caractéristiques suivantes :

Densité : $d_{20} = 0,772$;

Indice d'acidité : IA = 1;

Indice de saponification : IS = 5;

Indice d'alcool : IOH = 35;

Indice d'iode : II = 53.

10 litres de ce mélange sont agités intensément durant une heure, à la température ambiante, avec 20 litres d'un mélange aqueux d'alcool, composé de 70 % en volume d'alcool éthylique et de 30 % en volume d'eau. En laissant reposer le mélange, il se produit en peu de temps une séparation en couches. La couche inférieure est composée de 21 litres d'une solution aqueuse d'alcool. Elle est séparée par décantation et distillée d'un alambic sans appareil de fractionnement, jusqu'à obtention d'une température de tête de 85° C. Jusqu'à cette

température, il a passé 12 000 cm³ de distillat contenant 85 % d'éthanol, 2 % d'hydrocarbures et 13 % d'eau. Après dilution à une teneur de 70 %, l'alcool est réutilisé pour l'extraction d'alcools supérieurs à partir des produits primaires de l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone. Sa teneur en hydrocarbures n'est donc pas perdue, mais est renvoyée dans le cycle du procédé.

Le résidu de distillation non entraîné a été dilué avec le même volume d'eau. Une séparation en couches s'est produite sans formation d'émulsion, de sorte que 330 cm³ d'alcools insolubles dans l'eau ont pu être séparés. Le rendement en alcool insoluble dans l'eau s'établissait donc à 8,3 % des carbures d'hydrogène introduits.

Le mélange ainsi séparé d'alcools insolubles dans l'eau a été lavé à l'eau à plusieurs reprises. Il présentait les caractéristiques suivantes :

- Densité : $d_{20} = 0,837$;
- Poids moléculaire : 151;
- Indice d'acidité : IA = 3;
- Indice de saponification : IS = 13;
- Indice d'alcool : IOH = 370;
- Indice d'iode : II = 3.

De ces chiffres et d'une fusion alcaline, il est apparu que les alcools séparés, insolubles dans l'eau, possédaient en moyenne 9 atomes de carbone.

Le produit consistait en environ 95 % d'alcools et en 2,4 % de composants insaponifiables.

RÉSUMÉ.

La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'alcools insolubles dans l'eau à

partir des produits primaires de l'hydrogénation catalytique des oxydes du carbone, caractérisé par les points suivants, considérés dans l'ensemble ou séparément :

1° On extrait les alcools supérieurs contenus dans le mélange d'hydrocarbures, obtenu comme produit primaire de l'hydrogénation catalytique des oxydes du carbone, au moyen de solutions aqueuses diluées des alcools inférieurs; après séparation en couches, on distille partiellement à partir de la solution aqueuse d'alcools que forme l'une d'elles, l'alcool inférieur ayant servi à l'extraction. Le résidu de distillation est dilué avec de l'eau et, après une nouvelle séparation en couches, les alcools solubles dans l'eau sont récupérés par distillation;

2° Pour ce traitement par extraction des hydrocarbures primaires, aux fins d'isoler les alcools supérieurs, on utilise des mélanges eau-alcool contenant de 15 à 35 % d'eau en volume, de préférence 30 % d'eau en volume;

3° De la phase eau-alcool, formée lors du traitement des hydrocarbures primaires, 50 à 80 %, de préférence 60-65 % de l'alcool, utilisé pour l'extraction, est récupéré par distillation, le résidu de cette distillation étant ensuite dilué par 0,5-2,0 parties d'eau en volume, de préférence 1,0 partie en volume.

Société dite :

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par représentation :

C. BRAU DE LOMÈNE, André ARMENGAUD et G. HOUSSARD.