



Procédé pour la séparation d'alcools aliphatiques à partir de mélanges hydrocarbure-alcool, en particulier à partir de produits de l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT et Société dite : LURGI GESELLSCHAFT FÜR WÄRMETECHNIK M. B. H. résidant en Allemagne.

Demandé le 4 juillet 1951, à 13^h 33^m, à Paris.

Déposé le 13 mai 1953. — Publié le 6 octobre 1953.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 8 juillet 1950, au nom de Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT. — Déclaration des déposants.)

Avec des catalyseurs appropriés et dans des conditions de synthèse convenables, l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone donne des produits de synthèse qui se composent, à côté d'hydrocarbures, d'une forte proportion de composés oxygénés, en particulier d'alcools aliphatiques. Dans la fixation d'oxyde de carbone et d'hydrogène sur les mélanges d'hydrocarbures contenant des oléfines, il se produit aussi par exemple des produits qui contiennent, à côté d'hydrocarbures, des alcools aliphatiques. On sait que l'on peut séparer, à partir de ceux-ci et des mélanges d'hydrocarbures et d'alcools similaires, des alcools aliphatiques sous forme de leurs esters d'acide borique. Pour cela, le mélange d'hydrocarbures à traiter est mélangé avec la quantité nécessaire d'acide borique, l'eau de réaction formée pouvant être éliminée, par distillation, le cas échéant avec addition d'un composant formant un azeotrope, par exemple de l'heptane.

Dans ce mode opératoire, une fois l'estérification de l'alcool terminée, on a séparé jusqu'ici, par distillation sous vide, des esters boriques bouillant plus haut, les composés organiques restants qui se composent principalement d'hydrocarbures. Cette distillation aussi est conduite, en partie, avec addition d'un agent d'entraînement azeotropique. Les esters boriques séparés peuvent être décomposés, facilement, par insufflation de vapeur d'eau, en alcools libres et acide borique.

Ce procédé bien connu jusqu'ici pour la séparation d'alcools présente l'inconvénient que, malgré l'emploi de vide dans la distillation, il faut obligatoirement opérer à des températures élevées, en particulier lorsqu'il faut séparer, des alcools à poids moléculaire élevé, des hydro-

carbures à poids moléculaire élevé. Les esters boriques d'alcools à poids moléculaire élevé subissent alors souvent une décomposition indésirable qui conduit à la formation d'oléfines de produits de polymérisation.

On a trouvé qu'on peut éviter ces inconvénients et qu'on obtient une séparation particulièrement uniforme et simple des alcools aliphatiques, lorsqu'on soumet le mélange d'hydrocarbure et d'alcools, estérifié avec de l'acide borique, à l'extraction avec des solvants qui dissolvent de préférence les esters boriques, l'extrait étant ensuite séparé des hydrocarbures restant grâce à la formation de couches, que l'on traite, avant ou après la distillation de l'agent d'extraction, avec de la vapeur d'eau et finalement que l'on décompose par distillation en acide borique et alcools. Comme agent d'extraction, convient de préférence le méthanol. Mais on peut aussi employer des alcools à poids moléculaire plus élevé, auquel cas, on travaille, le cas échéant, avec addition d'une quantité plus ou moins grande d'eau. A côté des mono-alcools, le glycol et ses dérivés, la glycérine et ses homologues, les polyols et les composés aminés aliphatiques et aromatiques conviennent bien comme solvants et agents d'extraction pour les esters boriques.

Le mélange d'estérification obtenu par addition d'acide borique peut être soumis, en discontinu ou en continu, à l'extraction à l'aide des composés cités. Ici, on travaille, au mieux, en plusieurs étages, à contre courant. Il est avantageux de n'utiliser qu'incomplètement le pouvoir solvant, pour les esters boriques, du méthanol ou d'autres solvants ou de leurs mélanges réciproques. Lorsque, dans un agent d'extraction, la saturation, avec les esters boriques

a atteint une certaine valeur, l'équilibre de solvant se déplace de telle sorte qu'il passe, dans l'agent d'extraction, des quantités plus ou moins grandes d'hydrocarbures. Par cela la sélectivité du procédé d'extraction est notablement détruite.

Les solvants saturés d'ester borique, en particulier la solution ester borique-méthanol sont séparés des hydrocarbures et d'autres composés hydrocarbonés présents grâce à la formation de couches. Ensuite la solution d'extraction peut être traitée directement pour obtenir des alcools. Pour cela, l'alcool méthylique, ou le solvant utilisé à sa place comme agent d'extraction, est d'abord distillé, et l'ester borique restant est décomposé, de la manière habituelle, avec de la vapeur d'eau. On peut aussi décomposer la solution d'extraction par insufflation de vapeur d'eau, directement en acide borique, alcools et agents d'extraction et séparer, à la pression atmosphérique ou sous pression réduite, le mélange total, en les différents alcools, agents d'extraction et acide borique. Le solvant et l'acide borique peuvent retourner dans le circuit du procédé.

Lorsque l'extraction des acides boriques est réalisée avec le glycol ou des alcools di ou polyhydroxylés analogues, par exemple avec du butylène glycol, il se produit plusieurs mélanges azéotropiques avec les alcools moléculaires plus élevés. Lors de l'emploi de tels agents d'extraction, on dilue, après séparation de la phase hydrocarbure, la solution d'extraction avec de l'eau. Il se produit alors une séparation en couches, en esters boriques, et phase alcool aqueux. Les esters boriques sont soutirés et décomposés d'une manière bien connue en alcools et acide borique libre.

La solution aqueuse de glycol est traitée par distillation conduite à la pression normale ou sensiblement à la pression normale, le glycol retournant, pour de nouvelles extractions, dans le circuit.

Exemple 1.— A partir des produits de synthèse d'une hydrogénation de l'oxyde de carbone conduite avec formation préférentielle de composés oxygénés, on sépare une fraction bouillant entre 200-320°. De cette fraction, on estérifie 6.600 cm³, de la manière bien connue, avec 200 g d'acide borique en employant 350 cm³ d'heptane, l'heptane servant, dans l'élimination de l'eau de réaction, comme agent d'entraînement azéotropique.

De ce mélange d'estérification, on soumet 1.000 cm³ à l'extraction avec 5.000 cm³ de méthanol (90 %) dans un procédé à contre-courant à quatre étages. On obtient alors 5.330 cm³ d'une solution d'extraction qui est

déarrassée du méthanol par distillation conduite à la pression atmosphérique. Le résidu de distillation se compose d'une phase inférieure aqueuse et d'une phase supérieure ester. La phase ester est décomposé, de la manière bien connue, à l'aide de vapeur surchauffée. On peut ainsi séparer 315 cm³ d'un mélange d'alcools, qui présente un indice d'hydroxyle de 260. Par distillation subséquente, on peut séparer des alcools en C₁₀ à C₁₂ avec un degré de pureté de 93-95 %. La phase hydrocarbure, séparée après extraction, ne contient plus pratiquement d'esters boriques.

Lorsque l'extraction des esters boriques suivant l'invention est conduite de telle sorte que le dernier étage d'extraction est commencé avec du méthanol pur et que l'on ajoute, à chaque étage, de petites quantités d'eau, de telle sorte qu'on ait, dans le premier étage d'extraction, du méthanol à 90 %, on peut obtenir un mélange d'alcool avec un indice de OH de 279. Par distillation subséquente, on peut obtenir, à partir du mélange, des alcools extraits avec un degré de pureté de 95-96 %.

Lorsque l'extraction des esters boriques est conduite avec du butylène-glycol au lieu de méthanol, le mélange d'alcools isolé possède, alors, un indice de OH de 283 et donne, à la distillation, les différents alcools à un degré de pureté de 97-98 %.

Exemple 2.— Le mélange de composés oxygénés employé dans l'exemple 1 est traité, dans une extraction à contre-courant en cinq étages, dans une colonne, avec un mélange solvant qui se compose de méthanol, 10 % de butylène glycol et 5 % d'aniline. Par volume de mélange d'estérification, on met en œuvre six volumes de solvant.

Comme produit final, on obtient un mélange d'alcools qui possède un indice d'hydroxyle de 285 et des indices de neutralisation et de saponification pratiquement nuls.

Les alcools en C₁₀-C₁₂, présents dans la matière première, peuvent être obtenus, par distillation, avec un degré de pureté de 98-99 %.

Exemple 3.— Du mélange hydrocarbures-esters boriques obtenu suivant l'exemple 1, on soumet, à l'extraction, en quatre étages, à contre-courant, 1.000 cm³ avec la quantité quintuple d'un mélange qui se compose de 82 % de méthanol, 10 % de butylène glycol et 8 % d'une amine primaire aliphatique en C₁₁. Le traitement subséquent et la décomposition des acides boriques extraits donnent un mélange d'alcools qui possède un indice d'OH de 276. Ce mélange a des indices de neutralisation et de saponification pratiquement nuls. Par traitement par

distillation, on peut obtenir des alcools en C_{10} - C_{12} à un degré de pureté d'environ 97 %.

RÉSUMÉ

La présente invention a pour objet un procédé pour la séparation d'alcools aliphatiques à partir de mélanges avec d'autres composés organiques, principalement à partir des mélanges d'alcools et d'hydrocarbures, en particulier à partir de produits de l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, par estérification avec de l'acide borique, séparation et décomposition des esters boriques, procédé présentant les points suivants pris séparément ou en combinaison :

1° Le mélange d'alcools et d'hydrocarbures estérifié par l'acide borique est soumis à l'extraction avec des solvants qui dissolvent, de préférence les esters boriques, la solution d'extraction étant séparée des composés hydrocarbonés restants grâce à la formation de couches, puis avant ou après la distillation de l'agent d'extraction, l'extrait est traité avec de la vapeur d'eau et finalement décomposé par distillation en

acide borique, alcool et agent d'extraction;

2° Pour l'extraction des esters boriques, on emploie, comme solvant ou mélange de solvants, des alcools mono- ou poly-hydroxylés, par exemple le méthanol, glycol, le glycérol, ou leurs dérivés ou des composés aminés aliphatiques et aromatiques;

3° Dans l'extraction des esters boriques, le pouvoir dissolvant de l'agent d'extraction pour les esters boriques aliphatiques n'est utilisé que de façon incomplète;

4° L'extraction a lieu, en plusieurs étages, à contre-courant;

5° Dans l'utilisation d'agents d'extraction qui contiennent des alcools dihydroxylés, la solution d'extraction est décomposée, par addition d'eau, en une couche d'ester borique et une couche d'alcool aqueux, qui sont traitées séparément.

Société dite :

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

et Société dite : LURGI GESELLSCHAFT

FÜR WÄRMETECHNIK M. B. H.

Par procuration :

G. BEAC DE LOMÈNE, André ARMENGAUD et G. HOUSSEAU.