



Procédé pour la séparation d'alcools à partir de mélanges avec d'autres composés organiques, en particulier à partir des produits de l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 9 mars 1951, à 13^h 24^m, à Paris.

Déposé le 24 juin 1953. — Publié le 19 novembre 1953.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 13 mars 1950. — Déclaration du déposant.)

Lors de l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, il se forme, suivant le type de catalyseur et les conditions de réaction des produits de synthèse qui contiennent des quantités plus ou moins grandes de composés oxygénés, principalement sous forme d'alcools aliphatiques supérieurs. Avec des catalyseurs au cobalt, il ne se forme que des quantités relativement faibles d'alcools, avec des catalyseurs au fer, il se forme cependant des quantités notablement plus grandes d'alcools. Les produits de la fixation catalytique de gaz à l'eau sur les hydrocarbures non saturés se composent aussi pour une partie notable, d'alcools supérieurs.

Pour la séparation de ces alcools très précieux au point de vue économique, on connaît déjà différents procédés.

On a déjà proposé, par exemple, d'estérifier les alcools avec de l'acide borique et de séparer les composés organiques restants, surtout les hydrocarbures, par distillation des esters boriques formés. Ceci est possible sans difficultés parce que les esters de l'acide borique possèdent toujours un point d'ébullition notablement plus élevé que les autres composés organiques présents. L'estérification avec l'acide borique présente cependant l'inconvénient que l'on doit travailler dans des appareils résistants à la corrosion, ce qui provoque des frais d'installation élevés. En opérant de cette manière, il se produit en outre, parfois, des pertes assez grandes en alcool, par le fait que l'acide borique favorise une déshydratation des alcools en oléfines et que les esters de l'acide borique, à température élevée, ont aussi, de leur côté, souvent tendance à se décomposer.

On peut aussi séparer, par distillation azéotrope les alcools des composés organiques restants. Dans le cas d'alcools à bas points d'ébullition, une telle distillation peut être conduite relativement facilement. A des températures plus élevées, par exemple au-dessus de 160°, des difficultés se présentent parce que l'agent d'entraînement azéotro-

pique forme souvent des mélanges azéotropiques binaires, non seulement avec les hydrocarbures mais aussi avec les alcools à isoler. De ce fait, une séparation parfaite en hydrocarbures et alcools est difficile et parfois même tout à fait impossible.

On sait aussi, par l'emploi de solvants sélectifs, par exemple par le méthanol aqueux ou l'éthanol aqueux, séparer des alcools du reste des composants des produits de réaction obtenus par hydrogénation de l'oxyde de carbone. Mais dans l'état actuel de la technique, on ne peut obtenir, de cette manière, une pureté satisfaisante des alcools, comme on le désirerait pour certains buts industriels, par ce que, par déplacement de l'équilibre de dissolution lors de l'extraction, les hydrocarbures sont enlevés, par dissolution, en même temps que les alcools en quantité assez grande.

Enfin, on a aussi proposé de réaliser, par adsorption fractionnée sur des substances actives, par exemple sur de l'oxyde d'aluminium, du gel de silice, des charbons actifs, une séparation des mélanges alcool-hydrocarbure, parce que les alcools sont adsorbables, la plupart du temps, d'une manière préférentielle. De telles installations possèdent cependant une faible capacité de production de telle sorte qu'elles occasionnent de très grands frais d'installation. Du fait de la co-absorption partielle des hydrocarbures, on ne peut, pratiquement, la plupart du temps obtenir de cette manière une pureté suffisante des alcools.

La demanderesse a trouvé que les alcools peuvent, être séparés d'une manière particulièrement facile et simple, avec des degrés de pureté élevés des mélanges usuels contenant des alcools en particulier à partir de produits d'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, lorsque les alcools à isoler sont transformés dans le mélange les contenant, par réaction avec des aldéhydes ajoutés et des agents déshydratants, en acétals, que les acétals formés sont isolés, par distillation, du reste des

constituants du mélange et ensuite décomposés, par saponification, en alcools purs et aldéhydes employés pour la formation d'acétals et que lesdits alcools et aldéhydes sont séparés par distillation. Comme composants aldéhydiques, on peut utiliser de nombreux aldéhydes aliphatiques, par exemple le propionaldéhyde ou le butyraldéhyde ou des aldéhydes aromatiques par exemple le benzaldéhyde ou le furfural. Le genre d'aldéhyde à employer dépend, dans une certaine mesure, des alcools à soler. Il est particulièrement avantageux dans de nombreux cas d'employer le propionaldéhyde.

Pour faciliter le départ de l'eau, on peut ajouter au mélange réactionnel des sels anhydres, en particulier du sulfate de cuivre anhydre. L'enlèvement d'eau à partir des réactifs à condenser ensemble peut aussi être réalisé par l'acide p-toluènesulfonique. Dans le procédé de la présente invention, à ce point de vue, l'emploi de très petite quantité d'acide chlorhydrique concentré s'est révélé particulièrement avantageux parce que l'eau éliminée par distillation dans la réaction emmène avec elle l'acide chlorhydrique de telle sorte qu'il reste un produit de réaction pratiquement exempt d'acide. On peut aussi travailler avec de petites quantités d'acide chlorhydrique gazeux. En général des quantités d'acide chlorhydrique concentré de 0,1-1,0 % en volume, par rapport au mélange réactionnel total, suffisent.

Dans le traitement de produits de l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, il est avantageux d'abord de faire une séparation par distillation en différentes fractions. La séparation doit alors être choisie de telle sorte que le point d'ébullition de l'acétal bouillant le plus bas soit au moins supérieur de 20°, de préférence 50°, au point d'ébullition de l'hydrocarbure bouillant le plus haut. Il est avantageux de réaliser une séparation en trois zones de températures et, en fait, en fractions passant entre 30-220°, 220-320 et 330-380. A ceci s'ajoute encore le résidu bouillant au-dessus de 380°. A toutes ces fractions le procédé de la présente invention peut être appliqué en principe de la même manière.

La fraction bouillant entre 220 et 320° contient des alcools à 10-15 atomes de carbone et des hydrocarbures à 13-18 atomes de carbone. Dans ce mélange, on détermine, d'abord, l'indice d'hydroxyle et, de celui-ci, on déduit la teneur approximative en alcools. Puis, on dilue la fraction bouillant entre 220 et 320° avec environ 15-25 % en volume, d'un hydrocarbure en C₅, à la place duquel on peut aussi employer d'autres hydrocarbures à bas point d'ébullition. En outre, on ajoute, en se basant sur l'indice d'hydroxyle, les quantités stœchiométriques nécessaires de l'aldéhyde employé, par exemple le propionaldéhyde. Avantagusement, on utilise un excès d'aldéhyde par rapport à la quan-

tité stœchiométrique. Enfin, on ajoute au mélange réactionnel encore un agent déshydratant, de préférence la quantité d'acide chlorhydrique concentré déjà indiquée ci-dessus.

Après addition d'acide chlorhydrique, le mélange est chauffé, à ébullition, dans la marmite d'un appareil de distillation. Alors il distille à des températures extraordinairement basses d'environ 30-40° l'hydrocarbure en C₅ ajouté, l'eau de réaction séparée et un peu de l'aldéhyde ajouté. Les vapeurs sont condensées dans un réfrigérant. Puis, on laisse couler le condensat total dans un récipient séparateur, où a lieu une séparation en deux phases. La couche supérieure se compose principalement d'hydrocarbure en C₅ et de petites quantités d'aldéhydes. Elle peut rentrer directement dans le cycle. La couche inférieure contient l'eau de réaction formée, dans laquelle se rassemble progressivement la quantité totale d'acide chlorhydrique ajouté. L'eau acidulée est éliminée en continu ou en discontinu du récipient de séparation.

On reconnaît la fin de la formation d'acétal à ce qu'il ne distille plus d'eau. Il est possible, en principe, d'éliminer l'eau de réaction de la formation d'acétal uniquement par distillation azéotropique sans utiliser un agent de condensation, par exemple l'acide chlorhydrique. Dans ce cas, il se produit cependant une augmentation extraordinairement forte de la durée de réaction, jusqu'à environ 5 fois. En considérant cette augmentation de la durée, l'addition de la quantité d'acide chlorhydrique indiquée apparaît très avantageuse.

Une fois la formation d'acétals terminée, le mélange réactionnel est chauffé encore dans la même marmite de l'appareil de distillation. Il distille, alors, entre 30 et 50° d'abord l'hydrocarbure en C₅ ajouté et l'aldéhyde en excès. Ce mélange lui aussi peut retourner directement dans le cycle. Une séparation particulière n'est pas nécessaire, de telle sorte que la distillation peut être conduite sans mettre en jeu un fractionnement.

Après séparation de l'hydrocarbure en C₅ ajouté, le résidu de distillation se compose d'acétals; hydrocarbures et encore d'autres composés organiques oxygénés présents. Dans une installation pour distillation sous vide, le résidu est séparé, sous une pression de 5-10 mm de mercure avec emploi d'une colonne à fractionner, des acétals formés. Dans le cas d'une zone d'ébullition basse, on utilise un vide plus faible, dans le cas d'une zone de distillation plus élevée on doit pousser le vide jusqu'à 1-2 mm Hg.

Dans la fraction bouillant entre 220 et 320 °C, se trouvent des hydrocarbures en C₁₃ à C₁₈ et des alcools en C₁₀ à C₁₆. Dans le cas de l'emploi de propionaldéhyde, l'acétal comportant le moins d'atomes de carbone (ou le plus bas) possède une molécule en C₂₁. L'écart entre les points d'ébul-

lition de l'hydrocarbure le plus élevé (C_{18}) et l'acétal le plus bas (C_{22}) est si grand que la séparation quantitative des hydrocarbures n'offre pas de difficultés.

Pour ménager les produits de réaction, il est, dans de nombreux cas, avantageux d'éliminer des hydrocarbures par distillation azeotropique. Comme agent d'entraînement, on utilise, dans ce cas, par exemple le glycol ou ses homologues, par exemple le butanediol ou le diéthylène glycol. De cette manière on peut réaliser, sous un vide de 5-10 mm, déjà entre 95 et 110°, d'une manière très ménagée, une séparation quantitative des hydrocarbures d'avec les acétals restants.

Après séparation des hydrocarbures et des composés organiques restants a lieu la saponification en retour des acétals formant le résidu. Pour cela on peut utiliser le même appareillage qui a servi lors de la formation des acétals. Pour la saponification, dans presque tous les cas, l'eau très chaude suffit à laquelle on ajoute, le cas échéant, un peu de vapeur. Dans des cas isolés, l'addition de très faibles quantités d'acide, par exemple d'acide chlorhydrique ou d'acide p-toluène sulfonique, de l'ordre de 0,01 à 0,1 % en volume est avantageuse. Il se reforme, alors, à partir des acétals, les alcools, tandis que les aldéhydes séparés distillent et après condensation rentrent dans le cycle.

La saponification des acétals peut aussi être réalisée en continu. Dans ce but, on amène les acétals à la partie inférieure d'un tube rempli d'eau chaude (70-80°). A la partie supérieure de la colonne d'eau, distille alors en continu l'aldéhyde reformée, par exemple le propionaldéhyde, tandis que les différents alcools sont soutirés en continu en tant que phase liquide supérieure.

Du mélange d'alcools obtenu par saponification, on sépare l'eau en excès. Ensuite, on peut obtenir les différents alcools de la manière bien connue, par exemple par distillation sous vide, avec pratiquement une pureté de 100 %.

D'une manière analogue à ce qu'on a indiqué ci-dessus pour la fraction bouillant entre 220-320°, on peut traiter les autres fractions indiquées des produits de l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone.

Exemple 1. — A partir d'un mélange d'hydrocarbures synthétiques obtenu avec des catalyseurs au fer, et contenant des quantités assez grandes de composés oxygénés, en particulier des alcools, on a isolé, par fractionnement, une fraction bouillant entre 220-320°. De cette fraction qui contient, d'après l'indice d'hydroxyle, 35 % d'alcools, on mélange 7.300 cm³ avec 1.250 cm³ d'un hydrocarbure en C_{18} , 620 cm³ de propionaldéhyde et 20 cm³ d'acide chlorhydrique aqueux. Le mélange est chauffé lentement dans une marmite d'appareil de distillation, après quoi à environ 35° distille un

mélange d'hydrocarbure en C_{18} , d'eau et d'un peu de propionaldéhyde. Les vapeurs s'échappant sont condensées et envoyées, pour la séparation en couches, dans une installation de séparation. La fraction en C_{18} se séparant ici en tant que couche supérieure, qui contient un peu de propionaldéhyde, est renvoyée dans le récipient de réaction. La couche inférieure se compose d'eau contenant de l'acide chlorhydrique est soutirée en continu. Au total, il distille 100 cm³ d'eau.

Ensuite, on distille, dans le même récipient de distillation, l'hydrocarbure en C_{18} avec de faibles quantités du propionaldéhyde en excès. Ce distillat est utilisé directement pour une nouvelle formation d'acétal dans le cadre du procédé suivant l'invention. Le mélange réactionnel restant se compose d'hydrocarbures, acétals et autres composés organiques et est transféré dans une colonne de distillation, sous vide.

Sous une pression de 5 mm Hg et à des températures comprises entre 100-150° les hydrocarbures et les autres composés organiques sont séparés du mélange d'acétals restant comme résidu de distillation.

Lorsqu'on utilise, comme agent d'entèvement azeotropique, le butane-diol, le vide peut être maintenu à 10 mm Hg et la température de distillation abaissée à 80-120°.

Le mélange d'acétals restant est versé, dans la marmite de l'appareil de distillation utilisée au début, avec 1.000 cm³ d'eau et chauffé. A une température de 51° en tête de l'appareil, il distille au total 600 cm³ de propionaldéhyde. Dans la marmite de l'appareil de distillation, il reste un mélange d'alcools et d'eau ajoutée. Par distillation sous vide, on isole de celui-ci, sous 10 mm Hg, les différents alcools.

RÉSUMÉ

La présente invention a pour objet un procédé pour la séparation d'alcools à partir de mélanges avec d'autres composés organiques, en particulier à partir des produits de l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, procédé présentant les particularités ci-après considérées isolément ou en combinaison :

1° On transforme les alcools à séparer, dans le mélange les contenant, par réaction avec des aldéhydes ajoutés et des agents déshydratants, en acétals on isole, par distillation, les acétals formés des autres composants du mélange, puis on les décompose, par saponification, en alcools purs et aldéhydes employés pour la formation d'acétal et sépare par distillation;

2° Comme agent déshydratant, on emploie l'acide p-toluène sulfonique;

3° Comme agent déshydratant, on emploie de

petites quantités, de préférence 0,1-1 %, en volume, du mélange réactionnel total, d'acide chlorhydrique concentré ou de gaz chlorhydrique;

4° Lors de la formation d'acétals, on ajoute un composé formant avec l'eau un mélange azéotropique, de préférence un hydrocarbure à bas point d'ébullition;

5° Du mélange réactionnel de formation d'acétals, on sépare les hydrocarbures par distillation azéotropique en employant des alcools polyhydroxylés, de préférence le butane-diol.

6° Les acétals sont décomposés par de l'eau très chaude, le cas échéant, avec addition de petites quantités d'acide, en alcools et aldéhydes en les introduisant à la base d'une colonne d'eau chauffée, les alcools étant soutirés comme couche liquide supérieure et l'aldéhyde étant distillé.

Société dite :

RUMCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

G. BEAU DE LOMÉNIÉ, André ARMENGAUD et G. HOUSSARD.