

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. XIV. — Cl. 1.

N° 617.432

Perfectionnements à l'extraction ou la production de composés aliphatiques.

M. HENRY DREYFUS résidant en Angleterre.

Demandé le 11 juin 1926, à 15^h 56^m, à Paris.

Délivré le 20 novembre 1926. — Publié le 19 février 1927.

(Demande de brevet déposée en Angleterre le 26 juin 1925. — Déclaration du déposant.)

Cette invention a pour objet la production d'acétaldéhyde, d'acide acétique glacial ou très concentré, de cétène ou d'anhydride acétique en partant d'acides acétiques dilués, et spécialement d'acides acétiques résiduels ou dilués résultant de la fabrication de l'acétate de cellulose ou d'autres procédés de fabrication dans lesquels on obtient des liqueurs d'acide acétique diluées ou résiduelles. L'invention envisage spécialement la production ou l'extraction d'acide acétique glacial ou très concentré en partant de tels acides dilués ou résiduels.

Dans la fabrication des acétates de cellulose, en particulier, la récupération de l'acide résiduel résultant du procédé constitue un problème important. Jusqu'à ce jour, cette récupération avait usuellement été effectuée en neutralisant et transformant l'acide en acétate de sodium et retransformant cet acétate en acide acétique glacial. On a aussi déjà proposé de fractionner l'acide dilué dans des colonnes de cuivre en vue d'obtenir l'acide à l'état glacial ou concentré. La première méthode est compliquée et longue, exige une installation coûteuse et une dépense élevée en main-d'œuvre, tandis que la seconde est très difficile, sinon impossible, d'un point de vue pratique, étant donné que, d'une part, l'acide attaque l'appareil très sérieusement en le dépréciant

considérablement, ce qui enlève son caractère économique à la proposition, et d'autre part, le fractionnement de l'acide dilué doit être effectué dans des appareils de grandes dimensions, est relativement lent et exige une grande quantité de vapeur et de chaleur.

La présente invention a pour objet, en particulier, un ou plusieurs procédés permettant de produire ou d'extraire plus économiquement l'acide acétique glacial ou très concentré en partant d'acide acétique dilué ou résiduel résultant de la fabrication des acétates de cellulose, ou en partant de tous autres acides acétiques dilués ou résiduels qu'il peut être désirable de transformer en acide acétique glacial ou très concentré.

A cet effet, suivant l'invention, on soumet l'acide acétique dilué ou résiduel à un traitement propre à réduire cet acide en acétaldéhyde, qui est alors transformée ou traitée pour donner de l'acide acétique glacial ou concentré.

La réduction en acétaldéhyde est effectuée en faisant passer l'acide acétique dilué ou résiduel à l'état de vapeur, conjointement avec des gaz réducteurs tels que l'hydrogène ou des gaz contenant de l'hydrogène, par exemple du gaz à l'eau, du gaz d'éclairage, du gaz de gazogène, etc., au contact de catalyseurs ou matières de contact chauffés. On peut même

Prix du fascicule : 5 francs.

No Abstract

employer pour cette réaction de l'oxyde de carbone ou des gaz qui le contiennent, avec ou sans hydrogène. Le ou les gaz réducteurs, par exemple l'hydrogène, peuvent être employés approximativement dans la proportion théoriquement nécessaire d'une molécule de gaz par molécule d'acide acétique ou, de préférence, avec un certain excès du gaz sur l'acide, mais l'invention n'est pas limitée à cet égard. On peut employer comme catalyseurs : tous métaux ou substances convenables tels que ceux connus comme ayant la propriété de favoriser les réactions de réduction, par exemple les métaux tels que le nickel, le fer, le zinc, l'étain, le plomb, l'argent, le platine, le palladium, le cuivre, etc.; d'autres substances ou matières de contact telles que, par exemple, la pierre ponce, la mousse de verre, le chlorure de sodium, etc., ou des mélanges de deux ou plus de deux quelconques de ces catalyseurs et (ou) matières de contact. La température à laquelle la réaction est réalisée peut varier dans une mesure très considérable selon le catalyseur ou la matière de contact employé ou selon d'autres conditions. Dans le cas de nickel finement divisé par exemple, on peut choisir des températures comprises entre environ 100° et environ 400° C., mais l'invention n'est aucunement limitée à ces températures.

L'aldéhyde formée peut être séparée de toute manière appropriée du mélange résultant de la réaction. Cette séparation peut commodément être effectuée par une condensation fractionnée ou autre, l'acétaldéhyde ayant un point d'ébullition très distinct de celui de l'eau.

La conversion de l'acétaldéhyde en acide acétique glacial ou très concentré peut être effectuée par oxydation, suivant tout procédé connu ou convenable, avec ou sans l'application de catalyseurs.

Ainsi, l'extraction de l'acide résiduel dilué sous forme d'acide acétique glacial ou très concentré peut être réalisée d'une manière facile et économique.

On peut toutefois supprimer l'oxydation de l'acétaldéhyde de façon à obtenir celle-ci à titre de produit du procédé.

En outre, suivant l'invention, l'acétaldéhyde produite en partant des acides dilués ou résiduels tels que ceux susmentionnés, peut être convertie en cétène, qui peut être obtenu

comme tel ou employé directement pour les applications de l'acétylation, ou qui peut, à son tour, être transformé en anhydride acétique, en acide acétique, en leurs mélanges, ou en des mélanges de l'un ou chacun d'eux avec le cétène. Cette production de cétène et cette transformation du cétène en anhydride ou acide acétique peuvent être effectuées par des méthodes ou procédés du genre de ceux indiqués dans le brevet anglais n° 16.503 du 26 juin 1925 ou dans le brevet de même date que le présent et ayant pour titre : Perfectionnements à la production de composés aliphatiques. L'aldéhyde peut encore être transformée en acide acétique, en anhydride acétique, en leurs mélanges, ou en des mélanges de l'un ou chacun d'eux avec le cétène par un traitement qui consiste à la soumettre à l'état de vapeur, conjointement avec de la vapeur d'eau ou (et) de la vapeur d'acide acétique, à l'action de la chaleur en présence ou en l'absence de catalyseurs, également comme indiqué dans les susdits brevets.

D'une façon correspondant à ce qui a été spécifié dans les susdits brevets, le cétène peut être obtenu en soumettant l'acétaldéhyde à l'état de vapeur, avec ou sans l'application d'une pression et à une température relativement élevée, à l'action de catalyseurs ayant la propriété de mettre l'hydrogène en liberté. Les réactions peuvent être effectuées en faisant passer les vapeurs d'aldéhyde sur les catalyseurs chauffés tels que, par exemple, le nickel, le zinc, le cuivre, ou tous autres catalyseurs ayant la propriété de mettre l'hydrogène en liberté, à des températures ne dépassant pas préférablement environ 400 à 500° C., et de préférence entre 150° et 300° C. La réaction peut même être effectuée à des températures supérieures sans catalyseurs, mais elle n'est pas aussi favorable. En raison de son point d'ébullition très bas, le cétène formé peut facilement être séparé de l'aldéhyde non convertie, par exemple en refroidissant les gaz de réaction par une circulation de saumure ou autrement.

Le cétène peut être recueilli comme tel à l'état gazeux.

D'une façon correspondant à ce qui est aussi indiqué dans les susdits brevets, le cétène peut être employé pour former de l'acide acétique, spécialement de l'acide acétique glacial ou

concentré, de l'anhydride acétique ou un mélange de l'un ou de chacun d'eux avec le cétène, par absorption ou traitement du cétène, ou des vapeurs de réaction le contenant, par des quantités appropriées d'eau ou d'acide acétique, de préférence après avoir épuré les vapeurs de réaction de l'aldéhyde non convertie. Pour cette absorption ou traitement, l'eau ou l'acide acétique peuvent être employés à l'état liquide ou à l'état de vapeur. Des mélanges d'eau et d'acide acétique à l'état liquide ou de vapeur peuvent également être employés. Selon la quantité relative d'eau qui est introduite dans les gaz de réaction ou le cétène ou qui est employée pour les absorber, on obtiendra de l'acide acétique, de l'anhydride acétique, des mélanges de ces deux corps ou des mélanges de l'un ou chacun d'eux avec du cétène. Ainsi, si l'on emploie une molécule d'eau par rapport à deux molécules de cétène, on obtient de l'anhydride acétique, tandis que si l'on emploie deux molécules d'eau par rapport à deux molécules de cétène, on obtient de l'acide acétique. De même, si l'on introduit de la vapeur d'acide acétique dans les gaz de réaction ou le cétène ou si l'on emploie de l'acide acétique pour les absorber, il peut en résulter de l'anhydride acétique, des mélanges d'anhydride acétique avec de l'acide acétique ou des mélanges de l'un ou chacun d'eux avec du cétène, selon les proportions relatives employées d'acide acétique, tandis que si de l'eau est présente en quantité suffisante dans l'acide acétique employé, il peut aussi se former de l'acide acétique. Lorsque de l'eau est employée pour le traitement ou l'absorption ou est présente dans l'acide acétique employé à cet effet, il convient qu'elle ne soit présente qu'en quantités limitées, insuffisantes pour déterminer la production d'acide acétique de faible concentration, à moins qu'on ne désire obtenir intentionnellement une faible concentration.

Suivant une autre façon d'obtenir l'anhydride acétique, l'acide acétique ou des mélanges de ces deux corps en partant de l'acétaldéhyde produite à l'aide de l'acide acétique dilué ou résiduel susmentionné, on peut, d'une façon analogue à celle également indiquée dans les susdits brevets, mélanger de la vapeur d'eau ou (et) d'acide acétique avec la vapeur d'acétaldéhyde et, en soumettant les vapeurs

mélangées, avec ou sans pression, à l'action de chaleur, en présence ou l'absence de catalyseurs ayant la propriété de mettre l'hydrogène en liberté, d'une manière analogue à ce qui a été indiqué ci-dessus, on peut obtenir de l'acide acétique, de l'anhydride acétique, des mélanges de ces deux corps ou des mélanges de l'un ou de chacun d'eux avec du cétène, l'aldéhyde étant d'abord décomposée pour former du cétène qui se combine immédiatement avec l'eau ou l'acide acétique pour former de l'acide acétique ou de l'anhydride acétique. En pareils cas, il convient que l'eau ne soit employée ou présente qu'en quantités limitées insuffisantes pour provoquer la production d'acide acétique de concentrations faibles ou relativement faibles, à moins qu'on ne désire obtenir intentionnellement des concentrations faibles.

La réaction peut être effectuée dans des conditions de température analogues à celles observées pour la production du cétène comme décrit plus haut, et l'on peut employer des catalyseurs analogues.

L'hydrogène libéré pendant la transformation de l'acétaldéhyde en cétène ou (par voie de formation intermédiaire de cétène) en anhydride acétique ou (et) en acide acétique dans l'une quelconque des formes de réalisation du procédé qui ont été décrites peut être recueilli séparément et employé comme gaz réducteur pour transformer l'acide acétique dilué ou résiduel en acétaldéhyde.

RÉSUMÉ :

1° Procédé pour le traitement des acides acétiques dilués, spécialement des acides acétiques résiduels provenant de la fabrication des acétates de cellulose, en vue de la fabrication de produits exempts d'eau ou très concentrés, notamment d'acétaldéhyde, d'acide acétique glacial ou à haut degré de concentration, de cétène ou d'anhydride acétique, ce procédé étant caractérisé par le fait qu'on soumet l'acide acétique dilué à un procédé de réduction grâce auquel la teneur en acide acétique est convertie en acétaldéhyde, cette dernière étant séparée du mélange résultant; ce procédé pouvant en outre être caractérisé par les points suivants, ensemble ou séparément :

a) L'acétaldéhyde est séparée par une condensation fractionnée.

b) Le procédé de réduction est effectué en soumettant l'acide acétique dilué et à l'état de vapeur à l'action de gaz réducteurs, en présence de catalyseurs ou de matières de contact.

c) On fait usage, comme gaz réducteurs, d'hydrogène ou de gaz en contenant (gaz à l'eau, gaz d'éclairage, gaz de gazogène, etc.) ou d'oxyde de carbone ou de gaz en contenant, avec ou sans hydrogène.

d) Pour favoriser la réduction, on fait usage de métaux ou d'autres catalyseurs propres à assurer ce résultat (nickel, fer, zinc, étain, plomb, argent, platine, palladium, cuivre, etc.); d'autres matières de contact telles que la pierre ponce, la mousse de verre et le chlorure de sodium, ou de mélanges des dits catalyseurs et (ou) matières de contact.

e) La réduction est effectuée à des températures comprises entre 100 et 400° C. en présence de nickel.

f) L'acétaldéhyde est oxydée en présence d'un catalyseur ou autrement pour donner de

l'acide acétique qui est ainsi produit à l'état glacial ou très concentré.

g) L'acétaldéhyde est convertie en cétène, en acide acétique, en anhydride acétique ou en leurs mélanges par l'un quelconque des procédés décrits dans le brevet anglais du 26 juin 1925 ou dans le brevet français de même date que le présent et ayant pour titre : Perfectionnements à la production de composés aliphatiques, ces procédés comprenant, à titre de caractéristique essentielle, le fait de soumettre l'acétaldéhyde à l'état de vapeur à l'action de températures relativement élevées, de préférence en présence de nickel, de cuivre, de zinc ou d'un autre catalyseur ayant la propriété de mettre l'hydrogène en liberté.

2° A titre de produits industriels nouveaux, l'acétaldéhyde, l'acide acétique, le cétène ou l'anhydride acétique préparés ou produits par le procédé décrit.

HENRY DREYFUS:

Par procuration :

Société BRANDON, SIMONNOT et RIZOU.