

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. XIV. — Cl. 4.

N° 628.107

1613

Procédé pour la séparation et l'épuration de produits organiques oxygénés supérieurs obtenus par catalyse ou de produits similaires.

Société I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 26 janvier 1927, à 14<sup>h</sup> 9<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 21 juin 1927. — Publié le 19 octobre 1927.

(3 demandes de brevets déposées en Allemagne les 29 janvier, 1<sup>er</sup> mars et 4 novembre 1926. — Déclaration du déposant.)

Les produits oxygénés obtenus par hydrogénéation catalytique des oxydes du carbone, par exemple selon le brevet français n° 571.356, du 1<sup>er</sup> octobre 1923 consistent en un mélange d'alcools à bas point d'ébullition (alcools méthylique, propylique, isobutylique) et de constituants à point d'ébullition élevé, qui renferment, en plus d'alcools supérieurs, des cétones cycliques et d'autres composés organiques oxygénés. Tandis que la séparation des alcools à point d'ébullition peu élevé jusqu'à l'alcool isobutylique peut s'effectuer par distillation, en particulier selon le procédé de la demande de brevet allemand n° prov. B 112.145 IV/12 o du 24 décembre 1923, cette méthode ne permet pas ou ne permet que partiellement de séparer les composés oxygénés supérieurs.

Or, on a trouvé d'après la présente invention qu'on réussit aisément à isoler les alcools de grande valeur des mélanges à point d'ébullition élevé dont il s'agit ou de produits similaires, en soumettant ces mélanges ou leurs fractions à la déshydrogénation en vue de transformer les alcools qu'ils contiennent en aldéhydes correspondantes. Les aldéhydes, qui bouillent à température notablement plus basse, peuvent être aisément séparés des autres constituants, par exemple par distilla-

tion ou par extraction au bisulfite. Les aldéhydes obtenues peuvent ensuite être reconverties, de façon connue, en alcools par hydrogénéation catalytique. On peut aussi oxyder les aldéhydes directement au sein du produit de déshydrogénation obtenu au moyen d'oxygène en acides correspondants et séparer ces derniers du mélange, par exemple au moyen de lessives alcalines.

On a aussi trouvé qu'on peut également purifier ou séparer avantageusement les produits oxygénés en question, bouillant à température élevée, notamment au-dessus de 150°, au moyen de leurs composés moléculaires avec des sels inorganiques.

On peut réaliser ce procédé par exemple en faisant agir sur les produits d'hydrogénéation cités des sels capables de former des hydrates, à l'état complètement ou partiellement déshydraté, tels que par exemple le chlorure de magnésium, le chlorure de calcium, le nitrate de calcium, etc. déshydratés. En refroidissant, de préférence sous addition d'agents précipitants appropriés, tels que par exemple la benzine, on détermine la séparation de composés moléculaires, qu'il est facile d'isoler par filtration des constituants inaltérés. Ces composés moléculaires sont décomposés déjà par l'addition d'eau. Les produits d'hydrogénéation

Prix du fascicule : 5 francs.

oxygénés des oxydes du carbone ainsi mis en liberté possèdent une couleur plus claire et une odeur plus agréable que le mélange pris pour point de départ; ils bouillent aussi en grande partie à plus basse température que ce dernier.

Enfin, on a encore trouvé qu'on peut obtenir les produits oxygénés à point d'ébullition élevé formés par hydrogénation catalytique des oxydes de carbone, et notamment les cétones, de façon simple à l'état pur, en traitant les mélanges qui les renferment par les acides minéraux en présence d'eau. Il suffit par exemple de laver simplement ces mélanges par des solutions aqueuses d'acides minéraux, en dirigeant ces dernières, par exemple de l'acide sulfurique, chlorhydrique, etc. aqueux, de préférence en sens inverse du courant des mélanges chargés de cétones. La concentration et la quantité de la solution d'acide à utiliser dépend du genre des cétones à obtenir et des acides mis en œuvre et peut être facilement déterminée par un simple essai.

Si les mélanges qui renferment les cétones contiennent en outre de l'eau, on peut souvent utiliser aussi des acides minéraux exempts d'eau, par exemple de l'acide chlorhydrique gazeux, en introduisant dans le mélange par exemple autant de gaz chlorhydrique que l'eau présente dans le mélange est capable d'en absorber. Si la quantité d'acide chlorhydrique aqueux ainsi produite ne suffit pas à dissoudre les cétones, on peut encore ajouter, avant ou en même temps que le gaz chlorhydrique, de l'eau ou la quantité d'acide chlorhydrique qui fait défaut.

Le traitement ultérieur, qui fait suite au traitement par les solutions d'acides minéraux, est le plus simple lorsque les mélanges ne renferment, en dehors des cétones, que des constituants insolubles dans l'eau et dans les acides minéraux aqueux. Dans ce cas, on sépare simplement, après le traitement par les acides minéraux aqueux, la solution aqueuse d'acide des constituants insolubles, on la rend alcaline ou on l'étend d'eau, et on recueille les cétones qui se séparent. Les cétones peuvent aussi être extraites de la solution acide par distillation simple ou à la vapeur d'eau. Si les mélanges qui renferment les cétones contiennent aussi d'autres constituants solubles dans l'eau ou dans les acides minéraux aqueux, il est avantageux d'éliminer ces constituants

avant le traitement par les acides minéraux; on peut y parvenir par exemple par distillation ou parfois aussi par lavage à l'eau, etc.

*Exemple I.* — Diriger une fraction bouillante vers 120-150° d'un produit oxygéné provenant de l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone vers 460° sur de la lithopone précipitée sur de la pierre ponce. Il se produit un abondant dégagement d'hydrogène. Le produit de déshydrogénation obtenu est agité avec une solution de bisulfite de soude, et la couche aqueuse est décomposée, après l'avoir séparée de la couche huileuse, par l'addition de carbonate de soude. L'huile ainsi précipitée est lavée, séchée et distillée. La plus grande partie du mélange d'aldéhydes isolé consiste en aldéhyde méthyléthylacétique, bouillant vers 90-92°, le reste renferme une aldéhyde iso-capronique. En dirigeant l'aldéhyde méthyléthylacétique avec de l'hydrogène sur de la permutite au nickel, on réalise facilement son hydrogénation en méthyléthyléthanol (point d'ébullition 128°).

*Exemple II.* — La fraction bouillant entre 150 et 250° d'un produit obtenu par hydrogénation de l'oxyde de carbone, par exemple selon le brevet français n° 571.356, du 1<sup>er</sup> octobre 1923, est agitée avec son propre poids de chlorure de calcium sec et pulvérisé; la majeure partie du chlorure de calcium se dissout avec dégagement de chaleur. On refroidit alors bien et on ajoute de la benzine, qui précipite un composé moléculaire du chlorure de calcium et des produits oxygénés provenant de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone. Ce composé est filtré et lavé à la benzine. En y ajoutant de l'eau, on en retire un produit huileux clair, qui représente environ 50 p. o/o du produit foncé pris pour point de départ. La moitié environ bout au-dessous de 170°, tandis que la partie qui ne donne pas de composé avec le chlorure de calcium bout principalement à température plus élevée.

*Exemple III.* — Une fraction bouillant vers 146-148°, épurée autant que possible par distillation, d'un produit huileux obtenu par hydrogénation catalytique des oxydes du carbone est agitée avec son propre poids d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à environ 35 p. o/o. On peut retirer par distillation, de la solution sulfurique formée, 21 p. o/o d'une cétone bouillant vers 146-148°.

*Exemple IV.* — La fraction bouillant vers environ 160° d'un produit huileux obtenu par hydrogénation catalytique des oxydes du carbone est agitée avec de l'acide chlorhydrique aqueux. On peut retirer de la solution chlorhydrique obtenue des quantités abondantes d'une cétone bouillant vers 160°.

On peut extraire des fractions bouillant vers environ 190° d'un produit huileux obtenu par hydrogénation des oxydes du carbone environ 30 p. o/o d'une cétone incomplète de la formule  $C^6H^{12}O$  par lavage réitéré avec son propre poids d'acide chlorhydrique à 20 p. o/o ou plus concentré.

15

## RÉSUMÉ.

L'invention a pour objet :

1° Un procédé pour la séparation des produits bouillant au-delà de 100° formés par l'hydrogénation catalytique des oxydes du carbone en composés organiques oxygénés ou de mélanges de composition similaire, procédé consistant à soumettre ces mélanges ou leurs fractions à la déshydrogénation.

2° Un mode d'exécution du procédé défini sous 1°, consistant à séparer les aldéhydes du mélange obtenu par déshydrogénation et à les

transformer éventuellement en alcools correspondants par hydrogénation, ou à traiter le mélange provenant de la déshydrogénation par l'oxygène ou les agents capables d'en céder, de telle façon que les aldéhydes qu'il renferme soient transformés en acides, et à séparer ces derniers.

3° Un procédé pour l'épuration et la séparation de produits oxygénés bouillant à température élevée, en particulier au-dessus de 150°, qui proviennent de l'hydrogénation catalytique des oxydes du carbone, procédé consistant à transformer lesdits produits oxygénés en composés moléculaires avec des sels inorganiques.

4° Un procédé pour l'extraction des composés organiques oxygénés à point d'ébullition élevé, notamment des cétones, provenant de l'hydrogénation catalytique des oxydes du carbone, procédé consistant à traiter les mélanges qui renferment lesdits composés par les acides minéraux en présence d'eau.

Société : I. G. FARBENINDUSTRIE  
AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :  
BLÉRY.