

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 816.928

997

Procédé pour la préparation de produits d'oxydation d'hydrocarbures aliphatiques.

Société : HENKEL & Cie G. m. b. H. résidant en Allemagne.

Demandé le 27 janvier 1937, à 14<sup>h</sup> 32<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 10 mai 1937. — Publié le 20 août 1937.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 2 mars 1936. — Déclaration du déposant.)

Par oxydation d'hydrocarbures aliphatiques à poids moléculaire élevé, on obtient, comme il est connu, un mélange d'acides gras, d'alcools, d'esters, de lactones, etc., et de carbures d'hydrogène non oxydés. La préparation de ce mélange, en particulier la séparation des parties insaponifiables, se heurte à de grandes difficultés et n'a pu jusqu'ici être réalisée dans le domaine technique. Il est vrai qu'on a déjà proposé de séparer, par extraction ou par distillation, les parties non oxydées des acides gras d'oxydation; jusqu'ici, toutefois, ces procédés se sont montrés non-économiques.

La demanderesse a trouvé que l'on peut, d'une manière techniquement simple, séparer, des autres composants du mélange, les composants saponifiables précieux, qui prennent naissance par oxydation, d'hydrocarbures aliphatiques à poids moléculaire élevé, cette séparation s'effectuant en transformant en sels, dans le mélange d'oxydation, les acides gras formés et leurs dérivés et en distillant, du mélange ainsi obtenu, les composants insaponifiables, par pulvérisation ou nébulisation de la totalité de la masse et avec ou sans emploi de la pression ou du vide.

Pour l'exécution du nouveau procédé, on peut se servir des séchoirs à pulvérisation

connus. On peut introduire dans le séchoir le mélange des produits d'oxydation saponifiés et des insaponifiables, sous la forme de jets, de pluie, ou d'une poussière de gouttelettes extrêmement fines, ou bien on le transforme sous cet état dans la chambre, en pouvant utiliser, à cet effet, des tuyères, des chicaneaux, des disques tournants, des cylindres centrifuges, des jets de vapeur, des gaz sous pression, etc. La distillation des substances volatiles peut être favorisée par l'action auxiliaire de gaz et de vapeurs, comme la vapeur d'eau surchauffée, l'acide carbonique, l'hydrogène, l'azote, lesquels s'il est désirable, peuvent être portés à des températures élevées. L'emploi de l'air est possible éventuellement, mais il est moins recommandable car, dans certaines circonstances, des mélanges explosifs de gaz peuvent se former.

Dans de nombreux cas, il est avantageux d'employer, comme matière de départ, un produit d'oxydation qui soit débarrassé totalement ou partiellement de substances non saponifiables. Cette particularité peut être obtenue, par exemple, en transformant en sels, dans le mélange d'oxydation, les acides gras formés et leurs dérivés, en ajoutant de l'eau et en isolant, après séparation de l'émulsion formée, la partie insaponi-

fiable qui s'est séparée. Eventuellement, on peut aussi, par exemple par extraction, exécuter une nouvelle libération du produit d'oxydation vis-à-vis des parties insaponifiables. On peut alors, par un traitement de pulvérisation, libérer les produits d'oxydation saponifiables du dernier résidu des substances volatiles et ainsi obtenir des produits finaux considérablement améliorés sous les rapports de la couleur et de l'odeur.

Eventuellement, une élimination des composants acides de bas poids moléculaire, est également avantageuse. Cette élimination peut être obtenue en soumettant à un traitement préliminaire, par l'eau ou par des solutions acides aqueuses, le produit d'oxydation non encore saponifié, grâce à quoi les produits d'oxydation solubles dans l'eau sont éliminés.

Le nouveau procédé peut être appliqué à tous les produits d'oxydation d'hydrocarbures aliphatiques de poids moléculaire élevé et à tous leurs mélanges naturels et artificiels. En particulier, on doit considérer à cet égard les produits d'oxydation des paraffines naturelles ou artificielles, solides et liquides, telles que la vaseline, la paraffine dure (c'est-à-dire solide à la température ordinaire), ou encore les produits d'oxydation de mélanges d'hydrocarbures des synthèses de la benzine les plus différentes. Le nouveau procédé s'est révélé comme spécialement approprié dans son application aux produits d'oxydation d'un mélange liquide-solide d'hydrocarbures aliphatiques supérieurs, comme ceux qui résultent de la préparation des benzines synthétiques d'après Franz Fischer (voir Brennstoffchemie, 1928, page 21, ainsi que 1932, page 461 et suivantes).

L'oxydation des hydrocarbures aliphatiques supérieurs peut être effectuée d'après des procédés connus en eux-mêmes. On peut, par exemple, effectuer l'oxydation au moyen de l'oxygène, de gaz contenant de l'oxygène, ou encore de composés cédant de l'oxygène, comme l'air, l'ozone, l'acide nitrique, les oxydes d'azote, l'acide chromique, avec ou sans la présence de catalyseurs, comme les métaux lourds et leurs sels, par exemple le manganèse, le nickel, le cobalt, le cuivre, le fer, le chrome, ou aussi le

plomb et le vanadium, en présence ou non des alcalins ou des alcalino-terreux ou de leurs sels. Les métaux sus-indiqués peuvent aussi être présents sous la forme de savons des acides gras, des acides naphthéniques ou des acides résineux, saturés ou non saturés, qui se dissolvent à l'état colloïdal dans le mélange d'hydrocarbures. La transformation des composants saponifiables du mélange d'oxydation, en sels, peut aussi éventuellement être effectuée d'après des procédés connus en eux-mêmes. Des sels appropriés sont par exemple les sels alcalins, tels que les sels de soude. Pour la production des sels, on peut employer des alcalins à l'état dissous ou à l'état solide, des carbonates alcalins, etc. Par un mélange intime, tel qu'un malaxage, on amène ceux-ci à entrer en réaction avec les composants saponifiables du produit d'oxydation; dans le but d'opérer une saponification fondamentale ou un dédoublement des esters et analogues, le traitement du produit d'oxydation peut être exécuté également sous pression, par exemple dans un autoclave à agitateur. Le dédoublement peut aussi être effectué, éventuellement, au cours d'une phase de travail spéciale, avant la saponification, par exemple par un traitement avec de l'eau sous pression.

Avant ou pendant la distillation à pulvérisation, on peut ajouter également de l'eau ou des électrolytes, à l'état solide ou à l'état dissout, à la matière soumise à distillation. Le procédé peut aussi être exécuté de telle manière que les gaz véhiculants, c'est-à-dire les gaz d'entraînement des substances volatiles (voir plus haut), sont conduits selon un circuit, c'est-à-dire que après libération des parties de la matière distillée qui ont pu être entraînées, et après séparation des substance volatiles et éventuellement après chauffage, ces gaz sont reconduits dans le séchoir.

Par la distillation, on obtient un résidu constitué par les sels des acides gras, à l'état sec, pulvérisé, et ne s'agglomérant pas.

A partir de ce résidu, on peut, par un traitement avec des acides minéraux, mettre en liberté les acides gras, lesquels, éventuellement, après une distillation sous vide, se prêtent bien à la production de savon.

Les insaponifiables distillés peuvent, si on le désire, être ramenés dans le processus d'oxydation.

*Exemple.* — Les composants saponifiables d'un produit d'oxydation (indice d'acidité 61,9; indice de saponification 146,2), obtenu par oxydation de la partie liquide-solide d'une benzine synthétique, par application du procédé Franz Fischer, — avec une teneur de 59,7 % de produits non saponifiables. — sont saponifiés par traitement avec de la lessive de soude (38° Bé) à 75-100°. On dilue ensuite avec de l'eau, de sorte que, en employant 2.000 parties en poids de la matière de départ, la masse, dans sa totalité, renferme 1.000 parties en poids d'eau. Après addition d'environ 2 % de sel de cuisine, les insaponifiables présents se séparent dans une proportion de 71,1 %, en laissant reposer à la température de 50-70°.

81 % des insaponifiables se séparent si l'on a traité préalablement avec de l'acide sulfurique étendu le produit d'oxydation brut.

Après isolement des insaponifiables séparés, la solution aqueuse des sels des composants saponifiables — qui renferment encore 16-17 % et, éventuellement, moins encore d'insaponifiables — est pulvérisée à 180° au moyen de la vapeur d'eau surchauffée. On obtient ainsi une poudre jaune, sèche, ne s'agglomérant pas, qui ne renferme plus que des quantités très minimes de produits insaponifiables.

RÉSUMÉ.

L'invention a pour objet un procédé pour la préparation de produits d'oxydation d'hydrocarbures aliphatiques. — caractérisé en ce que le mélange de produits d'oxydation saponifiés d'hydrocarbures aliphatiques et de composants insaponifiables est pulvérisé, d'une manière en soi connue, les substances volatiles étant distillées sous admission de chaleur.

Société : HENKEL & Cie G. m. b. H.

Par procuration :

L. CHASSEVEY et P. BROU.