

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 817.862

998

Procédé de préparation de produits d'oxydation précieux au moyen d'hydrocarbures aliphatiques.

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

Demandé le 15 février 1937, à 15^h 5^m, à Paris.

Délivré le 31 mai 1937. — Publié le 13 septembre 1937.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 31 mars 1936. — Déclaration du déposant.)

Par l'oxydation d'hydrocarbures aliphatiques à poids moléculaire élevé, on obtient, ainsi qu'on le sait, un mélange d'acides gras, d'alcools, d'esters, de lactones et d'hydrocarbures non oxydés. La préparation de ce mélange rencontre des difficultés considérables.

La demanderesse a trouvé que l'on obtient, d'une manière simple, en bon rendement, des produits d'oxydation particulièrement précieux, tels que des acides carboxyliques à poids moléculaire élevé, en traitant les hydrocarbures avec des agents oxydants, sous admission constante de matière fraîche, en saponifiant d'une manière continue une partie de la matière oxydée avec des agents alcalins, en séparant la partie insaponifiable, d'une manière continue, de la partie saponifiée par centrifugation et en la soumettant à nouveau à une oxydation. De cette manière, un degré d'oxydation déterminé (également un bas degré) peut être maintenu dans la chambre de réaction.

Le nouveau procédé peut être utilisé pour l'oxydation des hydrocarbures aliphatiques à poids moléculaire élevé les plus différents et de leurs mélanges naturels ou artificiels. Comme matières de départ, on peut employer des paraffines naturelles ou artificielles, solides et liquides, telles que des vaselines,

des paraffines dures, en outre des mélanges d'hydrocarbures provenant des synthèses les plus diverses de la benzine. Est approprié, par exemple, le mélange liquide-solide d'hydrocarbures aliphatiques à poids moléculaire élevé, tel qu'il résulte de la préparation de la benzine synthétique d'après Franz Fischer (voir « Brennstoffchemie », 1928, p. 21, ainsi que 1932, p. 461 et suivantes).

L'oxydation des hydrocarbures aliphatiques à poids moléculaire élevé peut être effectuée d'après des procédés connus. On peut, par exemple, effectuer l'oxydation au moyen de l'oxygène, de gaz contenant de l'oxygène ou de composés cédant de l'oxygène tels que l'ozone, des oxydes d'azote, etc., en opérant en présence ou en l'absence de catalyseurs, tels que des métaux lourds ou leurs sels, par exemple le manganèse, le cobalt, le cuivre, le fer, le chrome, le plomb et le vanadium ou aussi des sels d'aluminium, ainsi qu'en présence ou en l'absence d'alcalins, d'alcalins-terreux ou de leurs sels. Lesdits métaux peuvent aussi être présents à l'état de savons des acides gras saturés ou non saturés, d'acides naphthéniques ou d'acides résiniques qui se dissolvent à l'état colloïdal dans le mélange d'hydrocarbures.

L'oxydation est effectuée, par exemple, dans un récipient cylindrique. Le mouvement

de la matière de réaction est produit déjà, dans certaines circonstances, dans une mesure suffisante par le gaz introduit. Toutefois, on peut employer aussi un dispositif agitateur additionnel tel qu'une roue à palettes.

Le choix de la température dépend de la matière de départ et de l'agent oxydant; elle est comprise, en général, entre 90 et 200°. La réaction a une allure exothermique. Le cas échéant, elle doit être continuée par refroidissement, par exemple par un serpent refroidisseur. Pour provoquer la réaction, on a prévu un dispositif de chauffage, tel qu'un serpentin à vapeur ou un chauffage électrique. Afin de réaliser commodément un travail continu, on peut adopter un réglage automatique de la température.

À l'intérieur du récipient de réaction, il se produit un mélange intensif de la matière de réaction liquide avec les gaz oxydants. Ces gaz arrivent dans la chambre de réaction, par exemple par des canalisations pourvues d'un grand nombre de trous très fins, ou par des plaques poreuses. On peut aussi, inversement, projeter la matière de réaction à l'état finement divisé dans la chambre à gaz. Le cas échéant, le gaz peut être introduit sous pression, et le récipient de réaction peut être construit dans le genre d'un auto-clave.

Les catalyseurs sont admis, soit séparément, soit en commun avec les hydrocarbures frais, non oxydés, préalablement chauffés le cas échéant. Comme l'oxydation s'accomplit aussi, avec une rapidité suffisante, sans l'addition de catalyseurs, dans le cas où une certaine partie de substance oxydée est déjà en présence, on peut renoncer, dans le présent procédé continu, à l'addition supplémentaire de catalyseurs. L'emploi de catalyseurs peut être évitée complètement si, au début du procédé, on introduit dans la chambre d'oxydation une matière déjà partiellement oxydée, ou si l'on exécute la réaction d'abord pendant un temps prolongé approprié.

Par la variation de la vitesse de la matière qui arrive et qui s'écoule, et de la grandeur du récipient de réaction, par la variation de la température et du mode de mouvement, le degré d'oxydation voulu peut être réglé. Ce degré est contrôlé, par exemple, par la

détermination de l'indice de saponification d'échantillons prélevés.

De la matière oxydée est amenée, d'une manière continue, de la chambre d'oxydation à une installation de saponification. Pour la saponification on utilise de la soude caustique ou de la potasse caustique, ou une lessive de soude caustique ou une lessive de potasse caustique, ainsi que, le cas échéant, des carbonates alcalins ou de la chaux. Afin d'effectuer rapidement la saponification, on opère, de préférence, à une température élevée et, le cas échéant, sous pression. Les produits d'oxydation peuvent être envoyés successivement par plusieurs installations de saponification, ou être répartis a priori sur plusieurs installations de saponification. Les composants volatils qui s'échappent pendant la saponification sont condensés ou absorbés. Le cas échéant, ils sont ramenés dans la chambre d'oxydation.

La masse de réaction saponifiée est amenée à une centrifuge éventuellement après dilution avec de l'eau et, le cas échéant, après une filtration ou un autre traitement préalable. On peut employer les centrifuges des types les plus différents, en particulier des centrifuges à effet intensif, tournant à grande vitesse. Les produits d'oxydation sont amenés aux centrifuges, de préférence à l'état encore chaud. Les centrifuges opèrent une séparation des couches liquides ou une séparation des matières solides. Le cas échéant, la matière de réaction parcourt plusieurs centrifuges pour rendre la séparation encore plus complète. La partie non saponifiable séparée est ramenée, d'une manière continue, dans la chambre d'oxydation.

Le savon séparé, qui contient de minimes parties de matières insaponifiables, peut être préparé de manière différente. La matière insaponifiable est, par exemple, extraite par traitement avec des dissolvants d'une manière connue en soi. D'autre part, le savon peut être soumis à une évaporation et être séché, puis être débarrassé de la partie insaponifiable par des dissolvants tels que l'acétone ou de l'ester acétique. Une autre voie consiste à séparer la partie insaponifiable du savon sec par distillation dans le vide, avec ou sans vapeur d'eau. Tous ces procédés peuvent également être rendus continus. Les

parties insaponifiables ainsi séparées de la partie saponifiée sont ramenés également dans la chambre d'oxydation.

5 Indépendamment du résultat, déjà très précieux par lui-même, de l'exécution continue de l'oxydation des paraffines et de la préparation des produits d'oxydation, le procédé d'après l'invention permet de régler un degré d'oxydation déterminé et de réaliser 10 une oxydation préservative. On obtient un bon rendement en substance précieuse.

La disposition d'une installation, dans laquelle le nouveau procédé peut être exécuté, est représentée au dessin schématique 15 annexé :

Dans un réservoir A, les hydrocarbures sont introduites et sont chauffés au-dessus de leur point de fusion au moyen du serpent 20 tin à vapeur B. Par la canalisation C chauffée à la vapeur, ils sont portés à la température de réaction et arrivent ainsi dans la chambre d'oxydation D dans laquelle de l'air en fine 25 division est insufflé par la conduite E. Par la roue à palettes F, qui est montée dans un cylindre G, une circulation est engendrée de la manière indiquée. Le récipient peut être chauffé par le serpent à vapeur et être refroidi par le réfrigérant à eau I. Les composants volatils qui s'échappent sont séparés 30 dans l'installation de condensation K. Du récipient D, la matière de réaction passe successivement par les trois récipients de saponification L₁-L₂-L₃, qui sont chauffés à la vapeur par des serpentins M₁-M₂-M₃, et sont 35 pourvus de dispositifs agitateurs. Du réservoir N, une lessive de soude caustique arrive d'une manière continue sur la matière de réaction continue dans le récipient L₁. Du récipient de saponification L₃, le produit 40 arrive dans la centrifuge O. La matière non saponifiée est refoulée par une pompe, par la canalisation P, dans le récipient d'oxydation D. La matière saponifiée arrive à l'appareil d'évaporation à couche mince Q et, 45 de ce dernier, dans l'installation d'extraction R dans laquelle le savon sec est obtenu d'une manière continue; d'autre part, la partie insaponifiable extraite est ramenée, après séparation du dissolvant, par la canalisation 50 S dans la chambre d'oxydation D.

Exemple. — Dans un récipient d'oxydation du genre décrit, 3.600 parties en poids

d'un mélange de paraffines synthétiques, qui constituc, à la température ordinaire, une 55 masse en partie liquide et une masse en partie solide, du point d'ébullition de 270 à 360°, sont chauffées à une température de 105 à 115°, sous admission de 0,1 % de palmitate de manganèse. A travers le liquide de réaction, on fait passer de l'air, à savoir, pour 60 chaque kg. du mélange de paraffines, 0,07 cm³ par heure. Lorsqu'après un temps prolongé, le mélange montre l'indice de saponification 60, on commence avec le procédé continu. 100 parties en poids de matière 65 oxydée s'écoulent alors, par heure, du récipient. D'un réservoir, qui est chauffé à 40°, arrivent, d'une manière continue, des hydrocarbures non oxydés; dans la conduite d'arrivée, ils sont chauffés déjà à la température 70 de réaction d'environ 110°. L'admission est réglée par un dispositif automatique de manière que le niveau reste toujours constant dans le récipient d'oxydation. La matière oxydée obtenue s'écoule dans un réservoir 75 qui est pourvu de dispositifs agitateurs à effet intensif, et est chauffé à 110°. Dans ce réservoir arrive, de manière continue, de la lessive de soude caustique, et cela en quantité telle qu'à 100 parties en poids de ma- 80 tière oxydée correspondent 13,2 parties en poids de lessive de soude caustique à 38°. Pour compléter la saponification, le mélange parcourt encore deux autres réservoirs chauffés, pourvus d'agitateurs. La matière saponifiée est ensuite envoyée, à l'état encore 85 chaud, dans une centrifuge à grande vitesse. De 100 parties en poids de matière oxydée, on récupère alors 75 parties en poids de matière insaponifiable qui est ramenée dans 90 la chambre d'oxydation. On obtient, d'autre part, une solution de savon qui, pour 100 parties en poids de la matière s'écoulant de la chambre d'oxydation, contient environ 15 parties en poids de matière saponifiable 95 et 8 parties en poids de matière insaponifiable. Ce produit est envoyé sur un appareil d'évaporation à couche mince et, après le séchage, il est extrait avec de l'acétone d'une manière continue. On obtient ainsi, d'une 100 part, un savon qui peut recevoir un grand nombre d'applications industrielles et, d'autre part, le reste de la matière insaponifiable qui, après séparation de l'acétone, est refoulé par

une pompe, de manière constante, dans le récipient d'oxydation.

RÉSUMÉ.

L'invention a pour objet :

- 5 1° Un procédé de préparation de produits d'oxydation précieux au moyen d'hydrocarbures aliphatiques à poids moléculaire élevé, présentant les caractéristiques suivantes :
- 10 a. On traite les hydrocarbures avec des agents oxydants, sous admission constante de matière fraîche, on saponifie, d'une manière continue, une partie de la matière oxydée avec des agents alcalins, et on sépare, d'une manière continue, par centrifugation,
- 15 la partie insaponifiable de la partie saponifiée et on la ramène de nouveau à une oxydation;
- 20 b. Les composants insaponifiables qui sont encore contenus, après la centrifugation, dans la partie saponifiée, sont, après évaporation de la solution de savon le cas échéant,

séparés des composants saponifiés, par extraction au moyen de dissolvants ou par distillation et sont ramenés d'une manière continue dans la chambre d'oxydation.

2° Dispositif pour l'exécution du procédé 25 spécifié, composé d'un récipient d'oxydation, d'une installation de saponification en communication avec ce récipient et d'un agrégat de centrifuges raccordés à l'installation de saponification et communiquant avec la 30 chambre d'oxydation en vue du retour de la partie insaponifiable, une installation d'extraction ou de distillation, communiquant également avec la chambre d'oxydation, étant raccordée, le cas échéant, à l'agrégat de cen- 35 trifuges en vue de la séparation du reste insaponifiable du savon.

Société : HENKEL & Cie G. m. b. H.

Par procuration :

L. CHASSEVENT et P. BRET.

