

## MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.



## BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 837,524

3808

Procédé et dispositif pour préparer des produits d'oxydation, tels qu'acides gras ou alcools, par oxydation à partir d'hydrocarbures à poids moléculaire élevé.

Société dite: VEREINIGTE OELFABRIKEN HUBBE & FARENHOLTZ résidant en Allemagne.

Demandé le 4 septembre 1938, à 15<sup>h</sup> 17<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 12 novembre 1938. — Publié le 13 février 1939.

Dans la préparation d'acides gras ou d'alcools à partir d'hydrocarbures à l'aide de gaz renfermant de l'oxygène, tels que l'air, il est connu d'effectuer l'oxydation à des températures élevées comprises entre le point de fusion et le point d'ébullition de la matière et, afin d'accélérer la réaction, de pulvériser les hydrocarbures dans le gaz renfermant de l'oxygène. D'autre part, en ce qui concerne l'oxydation de la paraffine, il est connu de conduire les hydrocarbures à l'état liquide par exemple dans des colonnes à contresens du gaz oxydant, c'est-à-dire de mettre l'air neuf en contact tout d'abord avec la matière la plus complètement oxydée. De plus, on a déjà établi que lors de l'oxydation d'hydrocarbures au moyen d'air on peut améliorer le rendement en alcools en ajoutant à l'air à raison de 2 à 10 % des acides organiques inférieurs anhydres.

Les procédés connus présentent cet inconvénient qu'ils donnent naissance à des quantités considérables de sous-produits pour la plupart indésirables de couleur foncée et d'odeur nauséabonde tels que les oxacides. De plus, un temps relativement long est nécessaire pour effectuer l'oxydation. Une grande partie, environ 40 à 50 %, des hydrocarbures primitifs se retrouve intacte dans les produits de l'oxydation.

Aussi cette dernière est-elle très incomplète.

La présente invention permet d'améliorer sensiblement la production d'acides gras, d'alcools, etc., par oxydation d'hydrocarbures supérieurs. Elle consiste à traiter ces hydrocarbures dans plusieurs récipients de réaction au moyen de gaz de façon telle que ceux-ci passent successivement à travers les divers récipients, des quantités additionnelles de gaz étant introduites dans un ou plusieurs des récipients d'aval considérant l'écoulement gazeux.

En effet, l'oxydation d'hydrocarbures au moyen de gaz contenant de l'oxygène, ou l'oxydation au moyen d'agents oxydants solides ou liquides avec emploi de gaz inertes qui s'écoulent à travers le mélange de réaction, se trouve influencée d'une manière extrêmement favorable par certains produits volatils auxquels l'oxydation donne primièrement naissance. On n'a pas encore pu déterminer exactement quels sont en détail les produits qui interviennent ici; apparemment il s'agit de mélanges d'alcools, d'aldéhydes, de peroxydérivés avec de l'eau ou de la vapeur d'eau de réaction ainsi qu'avec des acides gras et autres produits d'oxydation volatils à la température de réaction.

Si l'on conduit en effet un courant d'air à

Prix du fascicule : 10 francs.

travers un récipient dans lequel une oxydation d'hydrocarbures supérieurs s'effectue de manière connue et si l'on introduit ce courant d'air, chargé de produits d'oxydation volatils à la température de réaction, dans un second récipient où l'oxydation de la même matière première s'effectue dans des conditions d'ailleurs identiques, on constate que l'oxydation dans ce second récipient peut se dérouler sensiblement plus vite ou du moins encore à peu près aussi vite que dans le premier, bien qu'à cause de l'oxydation qui s'est produite dans le premier récipient la teneur en oxygène de l'air ait diminué lorsque cet air pénètre dans le second récipient. En conséquence, du fait que le courant d'air véhicule des accélérateurs de réaction provenant du récipient d'amont et si l'on opère dans des conditions identiques d'ailleurs, la rapidité de l'oxydation dans le ou les récipients d'aval ne dépend plus uniquement de la concentration de l'oxygène dans le courant d'air. Une diminution de la teneur en oxygène de cet air peut être compensée complètement ou en partie par la présence de substances dont le courant d'air s'est chargé dans un récipient de réaction où il a déjà servi pour l'oxydation. Si l'on opère au moyen d'agents oxydants liquides ou solides et si l'on fait passer successivement à travers les récipients un gaz, par exemple de l'azote, de l'anhydride carbonique, des gaz brûlés ou de l'air en quantité insuffisante pour les besoins de l'oxydation, la réaction se déroule plus rapidement dans les récipients d'aval que dans ceux d'amont.

Si maintenant, suivant l'invention, on effectue l'oxydation dans plusieurs appareils en faisant pour cela passer un courant gazeux, présentement un courant d'air, successivement à travers les divers appareils et si dans le second appareil ou les suivants, ou dans une partie des appareils situés en aval du premier on introduit à titre complémentaire une certaine quantité de gaz, par exemple d'air, on réalise ainsi les conditions les plus favorables pour l'oxydation. En particulier, c'est dans les appareils où l'on introduit des compléments de gaz que l'oxydation devient le plus rapide. Elle se déroule dans ces appareils sensiblement plus vite

que dans celui où le courant gazeux a été introduit en premier lieu. La quantité d'air ou de gaz introduite dans cet appareil peut être diminuée de celle qui sera ensuite ajoutée à titre complémentaire. En même temps, l'introduction additionnelle de gaz dans les appareils d'aval permet de régler et de régler dans une large mesure le cours de l'oxydation dans chacun de ces appareils. Il est facile d'y surveiller et régler les températures. Des artifices connus en eux-mêmes suffisent pour empêcher la mousse de déborder des divers récipients. De même, si c'est nécessaire, on peut diminuer la différence de pression entre les divers récipients, par exemple en utilisant le gaz nouvellement introduit dans chaque récipient pour aspirer le courant gazeux du récipient d'amont, par exemple au moyen d'un éjecteur. Le procédé suivant la présente invention offre d'autre part cet avantage qu'il permet d'obtenir des produits d'oxydation très purs. Ce dernier résultat tient apparemment à ce que pour préparer des acides gras il y a intérêt à ce que le pH du mélange des substances qui réagissent ensemble ait une valeur déterminée située dans la zone des faibles acidités. Cette acidité du mélange de réaction et la concentration des substances dissociées véhiculées qui s'établit d'elle-même sont constamment entretenues dans de bonnes conditions par l'introduction des produits d'oxydation volatils, leur formation primaire et leur élimination que facilite leur volatilité. On peut s'expliquer ce processus en concevant qu'entre les produits de réaction introduits et évacués par les gaz qui s'écoulent et ceux qui résultent de l'oxydation il s'établit un état d'équilibre qui, pour celle-ci, est le plus favorable précisément lorsque les récipients d'aval ou une partie de ceux-ci reçoivent des quantités complémentaires de gaz.

De plus et comparativement au procédé connu précité, l'adjonction d'acides inférieurs spéciaux agissant comme catalyseurs devient inutile; il est donc superflu de les introduire sans interruption sous forme anhydre dans le procédé et de les récupérer à partir des buées sous forme également anhydre. Mais surtout le présent procédé permet, lorsqu'on emploie un courant d'air,

de travailler avec cet air d'une manière tellement rationnelle que sa consommation est réduite au minimum en même temps que l'oxygène qu'il renferme est utilisé au maximum.

Dans le cas du procédé suivant l'invention une petite partie des produits résultant de l'oxydation sert à influencer catalytiquement la réaction d'oxydation dans une étape subséquente de l'oxydation à l'effet d'augmenter le rendement en produits d'oxydation désirés ou de mieux utiliser l'agent oxydant. Comme le courant gazeux qu'on fait passer à travers les hydrocarbures à oxyder véhicule également des catalyseurs négatifs, par exemple de la vapeur d'eau, qui empêchent la réaction de se dérouler trop violemment, le présent procédé offre également cet avantage qu'il supprime à coup sûr tout risque de suroxydations pouvant se traduire par des explosions. On parvient en outre à se suffire d'une quantité d'oxygène, présent dans l'agent oxydant gazeux, extrêmement peu supérieure, par exemple de 1,2 à 2 fois, à la quantité théoriquement nécessaire. Un autre avantage du procédé réside en ce que les pertes en matières qui sont entraînées par le gaz hors de l'appareil demeurent très faibles. Bien qu'il soit possible, au moyen de séparateurs de mousse, condenseurs et déphlegmateurs convenables, de maintenir faibles les pertes en substances entraînées à l'état de brume, elles ne peuvent pas descendre pour chaque appareil fonctionnant séparément au-dessous d'une limite déterminée. Le branchement en série des appareils permet de réduire les pertes de l'ensemble de l'installation à la valeur de celles d'un appareil unique. L'effet obtenu en opérant suivant l'invention est mis en évidence par les essais rapportés ci-après.

*Exemple 1.* — Dans trois récipients de réaction identiques branchés en série et chargés chacun de 150 litres d'une même matière première (mélange de paraffines obtenu à partir de l'hydrogène et du monoxyde de carbone par le procédé Fischer-Tropsch) et d'une même quantité minime de catalyseur on a effectué l'oxydation en y faisant passer durant 36 heures de l'air à une température de 120 à 125° C. Dans les second et

troisième récipients on a introduit en outre de l'air complémentaire en quantité égale dans chacun au 1/10<sup>e</sup> de celle introduite dans le premier. Au bout de ce temps les produits obtenus présentaient les indices d'acides suivants :

Dans le premier récipient.....	98
Dans le second récipient.....	111
Dans le troisième récipient.....	125

Pour les trois produits d'oxydation l'ébullition sous une pression de 14 à 16 mm. de mercure commençait aux températures comprises entre 151 et 157° C., d'où il résulte que les indices d'acide plus élevés des produits issus des second et troisième récipients comparativement à celui du premier ne sont pas imputables à la présence d'acides volatils transférés. Bien que l'air conduit à travers les second et troisième récipients renferme bien moins d'oxygène l'oxydation, sous l'influence des produits volatils transférés du récipient précédent et celle de l'air ajouté dans le second et le troisième récipients, a progressé beaucoup plus loin dans les seconde et troisième étapes que dans le premier récipient. Comparativement à un branchement en parallèle de tous les appareils on n'a à élever que très peu la pression sous laquelle l'air est injecté, cette élévation étant de 2 à 2,1 atm. en valeur relative dans le cas du présent exemple.

Naturellement, le nombre des récipients peut être quelconque. Dans la pratique il peut varier par exemple de deux à douze. L'oxydation elle-même peut s'effectuer de manière connue en soi sous la pression normale, sous une faible dépression ou sous pression élevée. Des pressions s'élevant jusqu'à 20 atm. en valeur relative sont techniquement utilisables.

L'oxydation peut s'effectuer à des températures comprises entre 60 et 180° C. Le choix exact de la température d'oxydation appropriée dépend surtout du produit final qu'on désire obtenir et de la nature de l'agent oxydant et des catalyseurs mis en œuvre, les autres conditions de l'oxydation étant en même temps adaptées elles aussi à ces circonstances. Par exemple, lorsqu'on vise à obtenir des alcools gras, il y a intérêt à maintenir fortement acide le milieu de réaction.

Il importe également de s'arranger pour que le gaz soit finement disséminé dans le liquide à oxyder. A cet effet, on peut employer des dispositifs agitateurs ou mélangeurs de diverses sortes. Leur action peut être encore favorisée par l'adjonction d'agents spumigènes, comme l'huile de roquette et d'autres agents mouillants, aux hydrocarbures qu'il s'agit d'oxyder. En ce cas, grâce à des plaques de choc ou autres chicanes judicieusement disposées, on verra avantagement à ce qu'aucune mousse ne soit entraînée dans le récipient suivant par le gaz qui s'écoule.

Comme agents d'oxydation on peut en principe employer des substances aussi bien solides que liquides ou que gazeuses. Si l'on opère au moyen de substances solides comme le permanganate de potassium, ou liquides comme l'eau oxygénée, il suffit d'employer, pour le transfert des produits d'oxydation volatils qui accélèrent la réaction et influencent dans le sens désiré, des gaz inertes comme l'azote, l'anhydride carbonique, etc. En pratique et dans la plupart des cas on emploiera des agents oxydants gazeux comme les oxydes de l'azote, l'oxygène pur ou moins pur, l'ozone ou de préférence l'air, qu'on introduit dans les hydrocarbures liquides ou fondus par des dispositifs distributeurs convenables, par exemple des buses.

Comme matières à oxyder on envisagera en premier lieu les hydrocarbures aliphatiques supérieurs saturés ou non, par exemple à partir et au-dessus du pétrole lampant ou du gas-oil. Les huiles de goudron, notamment de goudron de lignite, convenamment après épuration pour le présent procédé. Une matière première très utilisable est la paraffine de lignite. On peut d'une manière particulièrement avantageuse employer des hydrocarbures synthétiques tels qu'on les obtient par le procédé Fischer-Tropsch. On peut également employer des substances céroïdes comme la cire de lignite, l'ozocerite, etc. Bien entendu, d'autres hydrocarbures aliphatiques supérieurs provenant du pétrole ou de produits du pétrole sont utilisables comme matière première.

Deux appareils propres à la mise en œuvre du procédé suivant la présente inven-

tion sont schématiquement représentés au dessin.

La fig. 1 montre en coupe un appareil composé de trois récipients d'oxydation.

La fig. 2 représente en plan par le dessus un appareil composé de cinq récipients.

Les récipients de réaction 1, 2, 3 suivant la fig. 1 sont munis de conduites de gaz 4, 5 qui dans chaque cas s'embranchent au récipient d'amont et débouchent dans le bas du récipient d'aval. Le cas échéant ces conduites de transfert sont calorifugées et peuvent au besoin comporter des dispositifs de chauffage complémentaire ou de réfrigération. Ces récipients sont fermés et par exemple munis d'agitateurs 6, 7 et 8, ainsi que des dispositifs de chauffage et de réfrigération nécessaires 9, 10 et 11. Le gaz oxydant, par exemple de l'air, est introduit dans le récipient 1 par la conduite 12. Un complément d'air est en outre amené au récipient 3 par la conduite 12'. L'air usé s'échappe du récipient 3 par la conduite 13 qui est reliée à un refroidisseur 14. Cette conduite 13 débouche dans un récipient collecteur 15. Les produits d'oxydation condensables volatils y sont précipités tandis que le gaz non condensable s'échappe par la conduite 16. Les dispositifs agitateurs ne sont pas strictement nécessaires. D'autre part et naturellement, ceci n'ayant rien de commun avec le principe de l'invention, on peut donner aux récipients de réaction une forme complètement différente, par exemple les disposer couchés. De même, l'introduction de l'air peut avoir lieu non plus du haut mais par exemple par une conduite raccordée à mi-hauteur de l'appareil.

La fig. 2 montre cinq récipients de réaction 17, 18, 19, 20, 21 disposés en couronne et reliés entre eux tout comme dans le cas de la fig. 1 par des conduites de gaz 22, 23, 24, 25, 26. D'autre part, chaque récipient est pourvu d'une conduite d'amenée de gaz 27, 28, 29, 30, 31 et d'une conduite d'évacuation de gaz 32, 33, 34, 35, 36. Ces dernières peuvent être reliées à volonté au refroidisseur 37 et au récipient collecteur 38. Récipients et conduites de gaz peuvent au surplus être munis comme suivant la fig. 1 de dispositifs de chauffage, de réfrigération et de calorifugeage.

Un appareil ainsi construit fonctionne à peu près de la manière suivante : l'air est introduit par la conduite d'aménée 27 dans le récipient 17 et il parcourt l'un après l'autre les cinq récipients de réaction remplis d'hydrocarbures pour se rendre ensuite par la conduite 36 dans le refroidisseur 37 ou le récipient collecteur 38. La liaison entre les récipients est en ce cas assurée au moyen des conduites 22, 23, 24 et 25. La conduite 26 et les conduites d'évacuation de gaz 32, 33, 34, 35 sont fermées. Dans la mesure des besoins on admet de l'air complémentaire par une ou plusieurs des conduites d'aménée 28, 29, 30, 31, qu'on aura étranglées de façon appropriée et dont certaines pourront même être complètement fermées, dans les récipients 18, 19, 20, 21. Lorsqu'au bout d'un certain temps de réaction l'oxydation est terminée dans le récipient 21, on vide ce récipient et on le charge de matière première neuve à oxyder. On ferme ensuite la conduite d'évacuation 36 de même que la conduite de liaison 25 et l'on étrangle ou ferme complètement aussi la conduite d'aménée 27 aboutissant au récipient 17. Au lieu de cela on peut ouvrir la conduite d'aménée 31 aboutissant au récipient 21, la conduite d'évacuation qui s'embranché au récipient 20 ainsi que la conduite de liaison 26 et poursuivre l'opération jusqu'à ce que l'oxydation de la charge présente dans le récipient 20 soit terminée. On vide ensuite le récipient 20, on le recharge et c'est ici que commence désormais le circuit du gaz qui se termine maintenant en 19, et ainsi de suite. Il s'ensuit que de cette façon l'opération peut s'effectuer en continu de la manière la plus simple.

Naturellement, on peut employer aussi des récipients de réaction superposés ou disposés d'autre manière.

*Exemple 2.* — Dans trois récipients verticaux branchés en série et chargés chacun de 150 litres d'un mélange de paraffines obtenu par transformation catalytique du monoxyde de carbone et de l'hydrogène en hydrocarbures par le procédé de Fischer-Tropsch on a introduit 0,3 % de catalyseur (stéarate de magnésium et d'acides gras synthétiques) et effectué l'oxydation au moyen

d'air à une température comprise entre 119 et 126° C. Les récipients étaient construits tous de la même manière. C'étaient des récipients verticaux comportant une simple buse d'air encastrée dans leur fond conique. L'air était introduit dans le premier récipient, traversait le second, puis le troisième. Dans la conduite de sortie de gaz de chacun des récipients de réaction étaient disposés des séparateurs de mousse. Dans le récipient 3 on introduisait de l'air frais, à raison du tiers de la quantité traversant les récipients 1 et 2. La quantité d'air mise en œuvre était 1,8 fois supérieure à celle qui renferme l'oxygène consommé par l'oxydation. Au bout de 41,5 heures les indices d'acide ont été les suivants :

Dans le récipient 1 .....	147,5	70
Dans le récipient 2 .....	147,7	
Dans le récipient 3 .....	160,8	

Il résulte de cela que dans le second récipient, où l'air renfermait 1/3 d'oxygène de moins que dans le premier, il s'est quand même établi une vitesse de réaction égale, voire un peu supérieure, et que c'est dans le troisième récipient que la réaction a été la plus rapide, bien que la teneur en oxygène de l'air y ait été plus faible que dans le premier et à peine plus forte que dans le second. L'effet accélérateur exercé sur la réaction par le courant gazeux conduit successivement à travers les récipients prend donc une ampleur très considérable dans les récipients d'aval lorsqu'un supplément de gaz est introduit dans l'un ou plusieurs d'entre eux.

*Exemple 3.* — Trois récipients d'oxydation ont été chargés chacun de 170 litres de paraffine molle. On a de plus introduit dans chacun 450 gr. d'un mélange de catalyseurs composé de composés manganiques et sodiques solubles dans la graisse. La quantité d'air comprimé mise en œuvre au total a été 2,1 fois supérieure à la quantité théoriquement consommée, le récipient 1 recevant alors 55 % et les deux autres chacun 22,5 % d'air frais. Abstraction faite de la quantité d'oxygène consommée par l'oxydation il passait donc 55 % de la quantité d'air du récipient dans le récipient 2, et de là dans le récipient 3 conjointement aux 22,5 % additionnels. Au bout de 22 heures les indices d'acide ont été les suivants :

Dans le premier récipient .....	63
Dans le deuxième récipient.....	76
Dans le troisième récipient .....	135

On a répété cet essai en employant la même matière première et les mêmes catalyseurs, en ajoutant dans chacun des récipients autant d'air frais qu'en contenait le récipient 1 d'après ce qu'on en a dit précédemment. La quantité totale d'air était donc augmentée de 1,3 par rapport à la disposition antérieurement décrite. Il n'y avait pas passage de l'air d'un récipient à l'autre. Les indices d'acide au bout de 22 heures ont été les suivants :

Dans le premier récipient.....	68
Dans le deuxième récipient.....	65
Dans le troisième récipient.....	72

L'indice d'acide moyen dans le cas de l'essai effectué suivant l'invention a été de 91,3 tandis qu'en introduisant l'air séparément on n'a atteint qu'un indice d'acide moyen de 68,3, bien que la consommation d'air ait été supérieure d'un tiers.

#### RÉSUMÉ :

1° Procédé pour préparer des produits d'oxydation tels qu'acides gras ou alcools à partir d'hydrocarbures supérieurs par oxydation au moyen d'agents oxydants solides, liquides ou gazeux, consistant à traiter lesdits hydrocarbures dans plusieurs récipients de réaction en faisant passer un courant gazeux successivement à travers les divers récipients de réaction et à introduire des quantités supplémentaires de gaz dans l'un ou plusieurs des récipients d'aval considérant l'écoulement du gaz ;

2° On fait passer un courant de gaz ren-

fermant de l'oxygène, par exemple un courant d'air comprimé ou non, successivement à travers les récipients de réaction ;

3° Le chargement des divers récipients s'effectuant par intermittences, on introduit le courant gazeux d'abord dans le récipient qu'on a le dernier chargé de matière première ;

4° La circulation du gaz à travers plusieurs récipients où l'oxydation a progressé de façon inégale a lieu de façon telle que d'un récipient dont le contenu est moins oxydé le gaz passe invariablement dans un récipient dont la charge est plus fortement oxydée ;

5° On fait passer la matière à travers les récipients de réaction successifs dans le même sens que le courant gazeux mais avec une vitesse plus faible ;

6° Dispositif pour la mise en œuvre du procédé ci-dessus défini, caractérisé en ce qu'il comprend plusieurs récipients de réaction reliés entre eux par des conduites d'aménée et d'évacuation de gaz de manière qu'on puisse les brancher dans un ordre quelconque, un refroidisseur ou récipient collecteur commun étant utilement prévu pour intercepter les substances condensables présentes dans le gaz usé ;

7° A titre de produits industriels nouveaux, les produits d'oxydation obtenus à partir d'hydrocarbures supérieurs par le procédé ci-dessus défini.

Société dite : VEREINIGTE

ORLFABRIKEN HUBBE & FARENHOLTZ.

Par procuration :

BLEURY.

Fig. 1

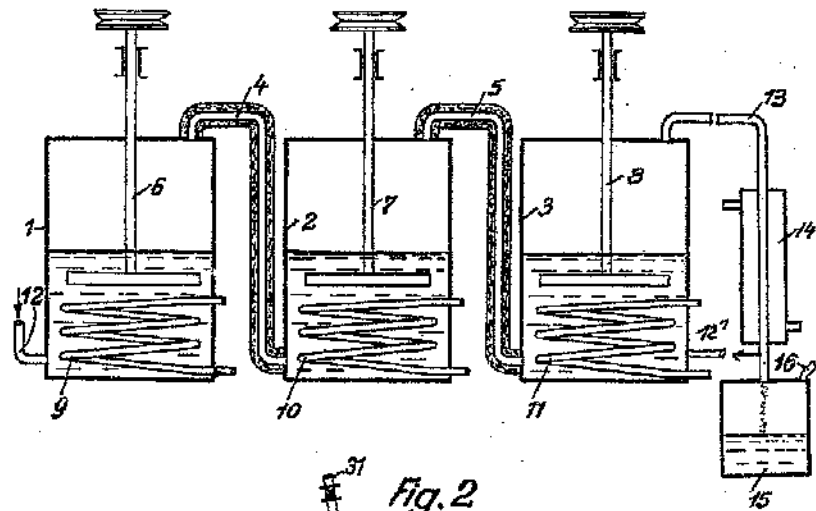


Fig. 2

