

## MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE ET DU TRAVAIL.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

## BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 863.503



1410

## Préparation de mélanges de paraffines et d'oléfines.

Société dite : I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 22 février 1940, à 9<sup>h</sup> 45<sup>m</sup>, à Tours.

Délivré le 2 janvier 1941. — Publié le 3 avril 1941.

Pour préparer les alcools, chlorures d'hydrocarbures, polymères de di-oléfines et d'oléfines, on emploie souvent comme matières premières un mélange de paraffines et d'oléfines, tel qu'on le trouve dans la nature ou qu'on l'obtient à l'occasion de traitements industriels, par exemple de l'hydrogénation de la houille. Par exemple, on prépare l'alcool butylique tertiaire en traitant des mélanges d'isobutylène et d'isobutane par l'acide sulfurique, on obtient le polyisobutylène en faisant subir à ces mélanges l'action de catalyseurs acides à froid, et on obtient les dichloroparaffines par addition de chlore aux oléfines contenues dans ces mélanges de gaz. Ces mélanges sont aussi obtenus par déshydrogénation des paraffines ou de mélanges d'hydrocarbures à forte teneur en paraffines et faible teneur en oléfines. Le procédé appliqué jusqu'à présent consiste à déshydrogéner incomplètement les paraffines ou les mélanges d'hydrocarbures contenant des paraffines, par traitement à température assez élevée, en particulier en présence de catalyseurs. Si la température est trop élevée pendant ces traitements de déshydrogénation, des sous-produits contenant un nombre d'atomes de carbone inférieur à celui des hydrocarbures primitifs, risquent de se former. De plus, lorsqu'on opère d'une manière continue, les catalyseurs, qui donnent satisfaction au commencement, perdent une

partie de leur efficacité, en donnant lieu à une diminution des rendements.

Or, on a découvert qu'on peut obtenir des mélanges de paraffines et d'oléfines à forte teneur en oléfines par déshydrogénation incomplète des paraffines ou des mélanges d'hydrocarbures contenant des paraffines et seulement une faible proportion d'oléfines, sans rencontrer les inconvénients précités, en faisant subir aux hydrocarbures ou mélanges d'hydrocarbures à déshydrogéner l'action de températures supérieures à 500° en présence d'halogénures d'hydrogène.

Les matières premières peuvent être des hydrocarbures purs, tels que le propane, butane, isobutane, pentane ou des mélanges de paraffines et d'oléfines contenant le même nombre d'atomes de carbone et la teneur en oléfinic de ces mélanges peut être augmentée par déshydrogénation d'une partie des hydrocarbures paraffiniques. Le procédé peut être appliqué, par exemple, à des mélanges d'hydrocarbures, tels qu'on les obtient sous forme de gaz résiduels des transformations de mélanges de paraffines et d'oléfines, dans lesquelles une partie seulement des oléfines a été transformée, sans changement pour les paraffines.

Par exemple, on peut commencer par traiter l'n-butane en présence d'un halogénure d'hydrogène, de préférence le chlo-

Prix du fascicule : 10 francs.

rure d'hydrogène, à une température supérieure à 500°, dans des conditions telles qu'on obtienne un mélange de 80 % de butane et de 20 % de butylène. Puis on traite ce mélange à froid, avec une proportion de chlore insuffisante pour former le dichlorobutane aux dépens du butylène existant, en évitant ainsi la formation d'un produit chloré avec formation de produits de substitution. Le mélange de gaz restant après séparation du dichlorobutane, contient souvent des proportions de butylène si faibles dans une forte proportion de butane, que le traitement du butylène devient difficile à continuer. On peut alors traiter de nouveau ce gaz résiduel avec un halogénure d'hydrogène à haute température, après nouvelle addition de butane, s'il y a lieu, pour obtenir un mélange de butane et de butylène, ayant une teneur en butylène satisfaisante.

De préférence, la transformation s'effectue en faisant passer un mélange des hydrocarbures primitifs et d'halogénure d'hydrogène dans des récipients chauffés, de préférence des tubes. Comme la transformation est endothermique, on donne la préférence à des récipients de transformation métalliques, par exemple des tubes en acier moulé, de façon à y faire arriver facilement la quantité de chaleur nécessaire à la déshydrogénation. Les températures de transformation sont supérieures à 500°, généralement comprises entre 550° et 700°, mais inférieures à la température à laquelle la décomposition devient appréciable avec destruction de la chaîne des atomes de carbone. On peut choisir diverses vitesses de circulation. Ainsi qu'il a été dit ci-dessus, la durée du traitement doit être assez courte pour que la transformation de la paraffine ne soit pas totale. Si la température est plus élevée, la vitesse de circulation peut être plus grande.

L'influence favorable de l'halogénure d'hydrogène apparaît déjà lorsque les additions sont équivalentes à un rapport de 1 à 10 mol. d'halogénure d'hydrogène pour 1 mol. de paraffine. On peut ajouter des proportions plus fortes d'halogénure d'hydrogène, mais cette augmentation n'offre aucun avantage par comparaison avec le

rapport indiqué ci-dessus, car le rendement par unité de temps et de volume diminue lorsque la teneur en halogénure d'hydrogène du mélange initial augmente.

Les produits de la réaction peuvent être traités d'une manière très simple, par exemple, on peut éliminer le chlorure d'hydrogène par traitement par l'acide chlorhydrique étendu d'eau, par exemple en concentration de 20 %, puis on peut recueillir l'oléfine telle quelle dans le gaz résiduel ou la traiter encore de façon que la paraffine ne soit pas attaquée et on peut déshydrogéner, suivant l'invention, la paraffine restante qui peut encore contenir de l'oléfine. Le chlorure d'hydrogène absorbé par l'acide chlorhydrique pendant le traitement d'épuration peut être de nouveau chassé par simple chauffage, puis resserrir comme diluant.

*Exemple.* — On fait passer 500 gr. d'n-butane mélangés avec 1.500 gr. de chlorure d'hydrogène sec, par heure, en phase vapeur dans un tube en acier moulé de 2 m. de longueur et de 60 mm. de diamètre intérieur, chauffé à 650°. On épure le gaz sortant du tube dans une tour à la température ambiante avec de l'acide chlorhydrique étendu d'eau, en concentration de 20 % et on élimine ainsi le chlorure d'hydrogène. On refroidit le gaz résiduel à — 80°, et on obtient ainsi 485 gr. d'un liquide formé d'environ 80 % d'n-butane et 20 % de butylène. La portion non condensable du gaz consiste en butane, butylène, hydrogène et hydrocarbures contenant un nombre moindre d'atomes de carbone.

La réaction peut s'effectuer d'une manière continue, sans difficulté dans le même tube pendant une période de longue durée.

#### RÉSUMÉ.

Préparation de mélanges de paraffines et d'oléfines par déshydrogénation incomplète de paraffines ou de mélanges de paraffines et d'oléfines, à faible teneur en oléfines, caractérisée en ce qu'on fait subir aux hydrocarbures à déshydrogéner l'action de températures supérieures à 500°, en présence d'un halogénure d'hydrogène.

Société dite:

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration:

SIMONOT et RIBBY.