

## MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE ET DU TRAVAIL.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

## BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 869.163

## Procédé de fabrication de dérivés oxygénés purs d'hydrocarbures aliphatiques.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 10 janvier 1941, à 16<sup>h</sup> 17<sup>m</sup>, à Paris.

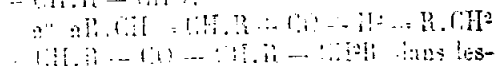
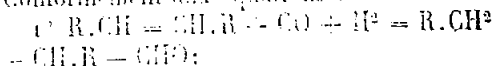
Délivré le 29 octobre 1941. — Publié le 26 janvier 1942.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 27 janvier 1940. — Déclaration du déposant.)

L'invention a pour objet un procédé de fabrication de dérivés oxygénés purs d'hydrocarbures aliphatiques en particulier en vue de l'obtention d'acides gras et d'alcools.

5 On a déjà proposé de faire réagir catalytiquement des hydrocarbures non saturés en particulier des oléfines ou des mélanges oléfiniques avec des mélanges gazeux contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydro-  
10 gène par exemple avec du gaz à l'eau sous des pressions de travail de plus de 50 atm. de préférence comprises entre 50 et 150 atm. et à des températures inférieures à 200° de préférence comprises entre 50 et 200°.

15 Conformément aux équations :



20 où R désigne un atome d'hydrogène ou un reste de molécules organique quelconque, il se forme des aldéhydes et des cétones, des aldéhydes et cétones contenant dans la molécule au moins un atome

25 de carbone des hydrocarbures utilisés pour la réaction. Par application des équations pour un dérivé saturé on obtient en acides gras, alcools qui par une oxydation modérée, et par une réduction on obtient un excès

30 d'hydrogène le cas échéant simultanément

avec la fixation du gaz à l'eau, les alcools correspondants prennent naissance. Si l'on dissocie ces alcools pour en séparer une molécule d'eau on arrive à des oléfines qui contiennent un atome de carbone de plus que les oléfines initiales traitées.

Si l'on traite de cette manière des mélanges industriels d'oléfines, du genre de ceux qu'on obtient dans la dissociation des hydrocarbures ou dans l'hydrogénation de l'oxyde de carbone, la préparation pure d'aldéhydes et cétones déterminées, ou des acides gras et alcools correspondants, donne lieu à des difficultés considérables. Les mélanges d'oléfines en question contiennent toujours de nombreuses oléfines très diverses qui, dans la fixation catalytique du gaz à l'eau, donnent non seulement un mélange des aldéhydes et cétones correspondantes, mais aussi, par des réactions secondaires, de nombreux autres composés organiques. Le traitement auquel on est parvenu, le produit total obtenu pour le mélange ou composés individuels purs est, en fait, extrêmement difficile à séparer dans des cas, entièrement réalisés à ce point de vue industriel.

On a obtenu, il est dit, des oléfines comme matière initiale des oléfines industrielles pures, dans ce cas, il se forme simultanément

Prix du fascicule : 10 francs.

Best Available

ment des produits finals bien définis, dont la séparation d'avec les produits de départ non convertis est réalisable sans difficulté.

Ce moyen n'est toutefois pas pratiquement réalisable parce qu'on ne peut pas obtenir d'oléfines pures à partir des mélanges d'hydrocarbures non saturés qu'on obtient à titre de produits industriels. Dans les mélanges de ce genre, des oléfines de diverses grandeurs moléculaires existent sous forme de mélanges avec de nombreux hydrocarbures saturés. Il est déjà extrêmement difficile de séparer les oléfines d'avec les paraffines que contient en même temps le mélange. On a déjà proposé à cet effet des solvants sélectifs (entre autres l'anhydride sulfurique, par exemple), mais on n'est pas parvenu, par ce moyen, à effectuer d'une manière économique et parfaite la séparation des oléfines d'avec les paraffines. D'ailleurs, on n'est pas non plus jusqu'ici parvenu à réaliser, à partir d'un mélange oléfinique exempt de paraffines, la préparation techniquement simple d'oléfines déterminées, par exemple d'une oléfine C<sup>6</sup> ou C<sup>6</sup>. On peut sans doute, à l'aide d'acides forts, tels que l'acide sulfurique, par exemple, effectuer une séparation grossière entre les oléfines primaires ou secondaires, d'une part et les oléfines tertiaires, d'autre part. Ce moyen ne suffit toutefois pas pour permettre l'obtention de produits finals purs à l'aide des réactions ci-dessus.

Or on a découvert que, en dépit des difficultés qui viennent d'être mentionnées dans la fixation du gaz à l'eau, à des mélanges d'hydrocarbures non saturés, en particulier des mélanges d'hydrocarbures oléfiniques, on parvient d'une manière entièrement inattendue à obtenir des dérivés oxygénés purs d'hydrocarbures oléfiniques si les mélanges des hydrocarbures oléfiniques et de la matière initiale sont préalablement décomposés en fractions moléculaires essentiellement délimitées, et si, au cours de l'opération, le fractionnement préalable des mélanges d'hydrocarbures oléfiniques est effectué à l'état bouillant par exemple, et si la fixation est effectuée à l'état non bouillant. Pour cela, on peut utiliser les mélanges d'hydrocarbures oléfiniques à titre de

matière initiale ont toujours des points d'ébullition inférieurs à ceux des composés oxygénés qu'on en obtient par la fixation de gaz à l'eau.

Ces écarts de points d'ébullition qui interviennent entre les oléfines et les dérivés oxos contenant au moins un atome de carbone de plus sont assez considérables. Au voisinage des oléfines C<sup>6</sup> et des dérivés oxos C<sup>7</sup>, ils sont par exemple d'environ 100-120° à la pression atmosphérique. Pour l'oléfine C<sup>12</sup> et les dérivés oxos C<sup>13</sup>, on observe, sous une pression de distillation de 20 mm. de mercure, une différence d'environ 50°, alors qu'une différence de points d'ébullition d'environ 25° intervient encore entre les oléfines C<sup>17</sup> et les dérivés oxos C<sup>18</sup> sous 5 mm. de mercure.

En tirant parti de ces différences de points d'ébullition on peut, conformément à l'invention, décomposer le mélange d'hydrocarbures oléfiniques à traiter en fractions individuelles de telle manière que l'oléfine de point d'ébullition le plus élevé que contiennent ces fractions possède un point d'ébullition plus bas que le dérivé oxo du point d'ébullition le plus bas simultanément présent. Le mélange de réaction résultant de la fixation du gaz à l'eau peut alors être décomposé facilement, par distillation, en trois fractions bien séparées les unes des autres par des écarts de point d'ébullition suffisants. La fraction de point d'ébullition le plus haut contient les hydrocarbures non convertis (C<sup>6</sup>), la fraction suivante comprend les aldéhydes obtenus conformément à la première équation de réaction indiquée au début de cette description, ou les alcools (C<sup>6</sup> - 1) qui sont dérivés desdites aldéhydes par fixation d'hydrogène, alors que le résidu de distillation contient les esters (C<sup>6</sup> - 2) obtenus conformément à la deuxième équation et les produits de réaction supérieurs (par exemple les alcools et composés similaires).

Pour mieux faire comprendre le présent procédé, on décrit ci-après, de plus en plus de détail, le traitement d'une fraction d'huile lourde bouillant entre 145° et 230°, ladite fraction pouvant être d'origine synthétique ou naturelle.

Avant la fixation du gaz à l'eau, on décompose le mélange initial d'hydrocarbures olé-

finiques en quatre fractions distinctes ayant les échelles d'ébullition suivantes :

- 1<sup>re</sup> fraction : 165-130°, oléfines C<sup>10</sup>-C<sup>12</sup>;  
 2<sup>e</sup> fraction : 220-255°, oléfines C<sup>13</sup>-C<sup>14</sup>;  
 3<sup>e</sup> fraction : 255-295°, oléfines C<sup>15</sup>-C<sup>16</sup>;  
 4<sup>e</sup> fraction : 295-330°, oléfines C<sup>17</sup>-C<sup>19</sup>.

Par fixation catalytique de gaz à l'eau, on obtient à partir de ces mélanges d'hydrocarbures, par groupes, les composés oxos des grandeurs moléculaires suivantes :

- 1<sup>re</sup> fraction : dérivés oxos, C<sup>11</sup>-C<sup>13</sup>;  
 2<sup>e</sup> fraction : dérivés oxos, C<sup>12</sup>-C<sup>15</sup>;  
 3<sup>e</sup> fraction : dérivés oxos, C<sup>16</sup>-C<sup>17</sup>;  
 4<sup>e</sup> fraction : dérivés oxos, C<sup>18</sup>-C<sup>20</sup>.

Ces composés oxos ont des points d'ébullition chaque fois compris dans des intervalles de températures nettement supérieurs aux échelles d'ébullition des fractions initiales oléfiniques correspondantes. Par le traitement des produits de réaction obtenus, qui consiste en une distillation fractionnée dans le vide effectuée après la séparation du catalyseur utilisé et, de préférence après la réduction à laquelle on soumet alors directement les aldéhydes pour les convertir en alcools, les hydrocarbures présents et les composés oxos obtenus ne peuvent plus se superposer du point de vue du fractionnement industriel, de sorte que les aldéhydes ou alcools résultants sont obtenus à l'état pur.

Les aldéhydes ou alcools obtenus sont faciles à convertir en acides gras par une oxydation réalisée par des moyens par eux-mêmes connus. Étant donné que les oléfines initiales peuvent être définies très étroitement, éventuellement jusqu'à des grandeurs moléculaires distinctes, il est possible d'obtenir de cette manière des alcools, aldéhydes et acides gras parfaitement distincts. Pour les applications industrielles, par exemple la fabrication des produits de base pour le fractionnement d'une paraffine à séparer une variété grandement moléculaire, par exemple, sulfurée, en général, les hydrocarbures résistants à l'oxydation du traitement des produits de fixation du gaz à l'eau peuvent être de nouveau introduits dans le système.

Les oléfines grasses peuvent être facilement isolées satisfaisamment par une distillation fractionnée dans le vide, de sorte que les conditions industrielles pour la construction des colonnes de fractionnement

Ils sont aussi susceptibles d'être appliqués aux nombreux usages intéressant la fabrication des produits alimentaires. Les alcools correspondants conviennent éminemment à titre de solvants ou en vue de la préparation de résines artificielles.

Comme matière initiale, on peut, pour le présent procédé, utiliser tous les mélanges d'hydrocarbures non saturés, qu'ils soient d'origine naturelle ou synthétique, par exemple des fractions de la dissociation thermique ou catalytique des hydrocarbures ou de l'hydrogénation sous pression. En raison de leur degré élevé de pureté, les produits de synthèse de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone conviennent tout spécialement.

Indépendamment de la fabrication d'acides gras et d'alcools très intéressants, le mode opératoire précédemment décrit peut aussi servir à la préparation d'oléfines pures. Dans ce cas, on prépare d'abord les alcools individuels correspondants, pour les convertir ensuite en oléfines, par exemple à l'aide d'acide phosphorique avec élimination d'eau. L'intervention permet d'effectuer la séparation particulièrement nette des alcools, de sorte que, par ce moyen, il est possible d'isoler sans difficulté même des oléfines isomères de points d'ébullition très voisins. Étant donné que la fixation du gaz à l'eau s'effectue principalement dans la chaîne latérale, on peut, de cette manière, préparer facilement des oléfines ramifiées ayant une valeur particulière pour de nombreuses applications.

Dans la séparation des fractions C<sup>4</sup>, il n'est pas possible de séparer des oléfines C<sup>4</sup> éventuellement présentes, à savoir de l'isobutylène (isobutène, point d'ébullition = 90 - 6°), du butylène asymétrique (butène - 1, point d'ébullition = - 5°) et du butylène symétrique (butène - 2, point d'ébullition = - 1°), les deux premières étant de l'autre. Si, par une réaction de gaz à l'eau, directement suivie d'une réduction, on convertit le mélange d'oléfines C<sup>4</sup> en les alcools correspondants, on obtient à partir de l'isobutylène un alcool isomérique, le point d'ébullition = 130°, ou un alcool amylique, le point d'ébullition = 112°, alors que le butylène asymétrique (butène - 1) donne l'alcool amylique primaire normal (point d'ébullition = 138°).

Il est facile de séparer ces alcools C<sup>5</sup> les uns des autres. Par élimination d'eau, ils donnent les oléfines C<sup>5</sup> pures correspondantes.

## RÉSUMÉ.

- 5 Procédé de fabrication de dérivés oxygénés purs d'hydrocarbures aliphatiques (composés oxos), en particulier d'aldéhydes, d'alcools, d'acides gras et de cétones, par la fixation catalytique d'oxyde de carbone et d'hydrogène à des mélanges d'hydrocarbures non saturés, en particulier oléfiniques, caractérisé par le fait que les mélanges d'hydrocarbures
- 10

à traiter sont décomposés, avant la fixation d'oxyde de carbone-hydrogène, en fractions distinctes dont les constituants du point d'ébullition le plus élevé ont un point d'ébullition plus bas que ceux des produits de réaction résultant des portions à point d'ébullition le plus bas de la même fraction.

Société dite :

**RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.**

Par procuration :

**SIMONNOT et RINLET.**