

Brevet N° **83922** GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG
 du **4 février 1982**
 Titre délivré :



Monsieur le Ministre
 de l'Économie et des Classes Moyennes
 Service de la Propriété Intellectuelle
 LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite : E.I. DU PONT DE NEMOURS and COMPANY
 WILMINGTON, Etat de Delaware (Etats Unis d'Amerique), représentée (1)
 par Monsieur Jacques de Muyser, agissant en qualité de (2)
 mandataire

dépose(nt) ce quatre février 1900 quatre vingt deux (3)
 à 15 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant : (4)
 " Séparation du benzène et du cyclohexane.

2. la délégation de pouvoir, datée de Wilmington le 11.01.1982
 3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;
 4. / planches de dessin, en deux exemplaires;

5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,
 le 4 février 1982
 déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :
 - Ronald ANTHONY REIMER, 4317 White Cedar Lane, ORANGE, TEXAS (5)
77630 (Etats Unis d'Amerique)

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de (6)
 brevet aux Etats Unis d'Amerique déposée(s) en (7)
 le 5 février 1981 sous le No. 231,794 (8)

au nom de l'inventeur (9)
élit(élient) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
35, boulevard Royal (10)

sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les
 annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à 6 mois. (11)
 Le mandataire

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des
 Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

4 février 1982

à 15 heures



Pr. le Ministre
 de l'Économie et des Classes Moyennes,
 p. d.

REVENDEICATION DE LA PRIORITE

de la demande de brevet / du modèle d'utilité

En Aux Etats Unis d'Amerique

Du 5 février 1981

Mémoire Descriptif

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

au

Luxembourg

au nom de : E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

pour : " Séparation du benzène et du cyclohexane."

La présente invention concerne la séparation du benzène et du cyclohexane et, plus particulièrement, l'utilisation d'une distillation en présence de nitriles choisis pour obtenir un courant enrichi en benzène par rapport au courant initial comme queues de distillation, et un courant enrichi en cyclohexane par rapport au courant initial comme produit de tête de distillation.

De nombreux procédés ont été suggérés pour séparer des hydrocarbures ayant des points d'ébullition similaires comme des procédés chimiques, une distillation fractionnée très efficace, une distillation azéotropique et une extraction au solvant tant en phase liquide qu'en phase vapeur; voir Technique of Organic Chemistry, IV, "Distillation" Rose et autres, Interscience Publishers, Inc., N.Y. (1951). Des glycols et des sulfolanes sont les solvants les plus courants, mais il est dit que le méthylglutaronitrile est extrêmement efficace; voir "Refining Petroleum for Chemicals" ACD Monograph N° 97, Chap. 15, 1971.

Le brevet des E.U.A. N° 2 441 827 décrit un procédé pour la séparation d'hydrocarbures relativement oléfiniques et d'hydrocarbures relativement non-oléfiniques qui utilise une large classe de nitriles pour dissoudre sélectivement au moins un des hydrocarbures du mélange d'hydrocarbures sans dissoudre des quantités importantes de l'autre hydrocarbure ou des autres hydrocarbures dans le mélange. Ce brevet indique que l'on peut conduire l'extraction dans une phase liquide en mélangeant soigneusement une quantité appropriée du nitrile avec le mélange d'hydrocarbures, en laissant le mélange se séparer en deux phases liquides et en séparant les deux phases par décantation. Une autre méthode pour mettre en oeuvre le procédé consiste à effectuer l'extraction par solvant dans la phase vapeur par mise en contact du mélange d'hydrocarbures dans une colonne de fractionnement avec le solvant liquide pour permettre un lavage des vapeurs par le solvant, et ainsi l'hydrocarbure soluble

est enlevé de la phase vapeur par le solvant et passe de haut en bas jusqu'à la base de la colonne. Le brevet indique que si on désire vaporiser le mélange, il faut que le solvant se condense avant l'hydrocarbure, de
5 manière que le solvant liquide puisse alors venir en contact avec les vapeurs d'hydrocarbure et solubiliser au moins un des constituants.

L'invention concerne un procédé pour réduire la teneur en benzène dans un courant initial comprenant
10 du benzène et du cyclohexane ou constitué essentiellement de ces hydrocarbures, selon lequel on soumet ce courant à une distillation en présence d'au moins un nitrile insaturé ayant 4 à 6 atomes de carbone et ensuite on recueille un courant enrichi en cyclohexane par rapport
15 au courant initial comme distillat de tête et un courant enrichi en benzène par rapport au courant initial comme queue de la distillation.

Des pentènenitriles sont préférés.

Le procédé selon la présente invention peut
20 être appliqué à un courant quelconque qui comprend du benzène et du cyclohexane ou est constitué essentiellement de ces hydrocarbures ou de composés dont les structures ressemblent beaucoup à celles du benzène et du cyclohexane. Le rapport molaire du benzène au cyclohexane peut
25 varier entre de larges limites, mais habituellement il est compris entre 1/95 et 15/1 et le procédé est particulièrement avantageux quand le rapport molaire du benzène au cyclohexane est compris entre 1/30 et 1/1.

Les nitriles qui sont utilisables dans la
30 présente invention sont les nitriles insaturés ayant de 4 à 6 atomes de carbone dans la chaîne principale, par exemple les butènenitriles, pentènenitriles et hexènenitriles. Les nitriles préférés sont ceux ayant 5 atomes de carbone, y compris les nitriles ayant 4 atomes de
35 carbone dans la chaîne principale et un groupe méthyle dans la deuxième ou troisième position avec une double liaison dans la deuxième ou troisième position, par

exemple le 2-méthyl-3-butènenitrile et, d'une façon particulièrement préférable, des cis- et trans- pentènenitriles, par exemple le 3-pentènenitrile et le 4-pentènenitrile, ou des mélanges de nitriles dans lesquels
5 les pentènenitriles sont les constituants majeurs. La quantité de nitrile utilisée dans le présent procédé doit être d'au moins environ 20 %, mais habituellement pas plus de 90% en poids par rapport au poids combiné du benzène et du cyclohexane. Des quantités d'environ 80
10 à 95% sont préférées. Des quantités mineures de nitriles autres que ceux spécifiés ci-dessus peuvent aussi être présentes du moment que ces autres nitriles ne causent pas la formation d'un système à phases liquides multiples.

On pense que l'appareil utilisé pour
15 effectuer la présente distillation sera évident pour l'homme de l'art. On peut utiliser à peu près n'importe quel type de colonne de distillation pour opération discontinue ou continue, mais généralement il est avantageux dans un système benzènecyclohexane d'utiliser
20 une colonne ayant de 10 à 30 plateaux réels et de faire fonctionner la colonne avec une pression en tête de 0,5 à 2 atm et une température en tête de 60 à 110°C.

La présente invention est particulièrement avantageuse dans un système dans lequel les nitriles,
25 par exemple du pentènenitrile, sont déjà présents sous la forme d'un courant provenant d'une autre partie du procédé, comme dans le cas du procédé décrit dans "Hexamethylene Diamine", Process Economics Program Report N° 31-A, Stanford Research Institute, Menlo
30 Park, CA, (1972). La présente invention est particulièrement avantageuse quand l'hydrocyanation utilise un arylborane comme promoteur du catalyseur, voir brevet des E.U.A. N° 3 798 256, et que le benzène résultant de la décomposition de l'arylborane doit être purgé.

35 Les nitriles utilisés dans la présente invention évitent la formation d'une phase liquide multiple et donc une séparation de phases n'est pas

nécessaire. Les nitriles selon la présente invention ne dissolvent pas de manière préférentielle le benzène ni le cyclohexane, mais effectuent la séparation en élevant de manière préférentielle le point d'ébullition du benzène par rapport au cyclohexane.

Les exemples non limitatifs suivants montreront bien comment la présente invention peut être mise en oeuvre. Les parties et les pourcentages sont en poids, à moins d'indication contraire.

10 EXEMPLE I :

Dans un ballon d'une colonne de distillation Oldershaw à 30 plateaux, on introduit environ 1056 parties d'un mélange de nitriles insaturés à 5 atomes de carbone (principalement du trans-3-pentènenitrile) et contenant moins de 4% en poids de nitrile saturé en même temps que 396 parties de cyclohexane et 628 parties de benzène. On établit un reflux à 700 mm de Hg et on chauffe le contenu du ballon pendant 3 heures, période durant laquelle 957 parties de produit sont évacuées à un taux de reflux de 5/1. Durant la distillation, la température en tête de la colonne monte de 73 à 85°C et la température dans le ballon monte de 90°C à 135°C. A la fin de la période de 3 heures, des échantillons sont prélevés dans le produit de tête et dans le ballon et analysés. Les résultats sont résumés dans le Tableau I.

TABLEAU I

	Charge initiale	Après distillation	
		queues	têtes
30 composé	%	%	%
cyclohexane	19,1	0,019	41,5
benzène	30,3	4,0	57,2

Les résultats ci-dessus indiquent qu'il reste sensiblement plus de benzène dans les queues que de cyclohexane. En l'absence des pentènenitriles, on ne note sensiblement pas de séparation.

EXEMPLE II

Diverses quantités d'un mélange de pentène-nitriles similaires à celui de l'exemple I, de benzène et de cyclohexane sont introduites dans le ballon d'un
5 appareil à distiller Othmer et le contenu du ballon est chauffé au reflux sous la pression atmosphérique jusqu'à ce que la température des vapeurs reste constante pendant une heure. Des échantillons du liquide et de la
10 vapeur condensée sont ensuite prélevés et analysés. Les résultats sont présentés dans le Tableau II.

TABIEAU II

Température des vapeurs (°C)	Composition du liquide (%)			Composition des vapeurs (%)		
	Pentène- nitriles	Benzène	Cyclo- hexane	Pentène- nitriles	Benzène	Cyclo- hexane
122	90,6	5,08	3,06	47,0	21,8	32,5
104	78,4	12,0	8,72	21,6	27,5	49,0
88	53,4	24,9	21,9	9,9	36,3	56,6
81	27,5	39,1	34,6	3,84	42,7	56,0
79	13,6	45,9	42,4	2,51	47,0	53,0
86	52,4	5,4	40,3	7,9	6,9	87,1
86	55,0	14,8	30,8	7,5	20,0	74,8
90	53,9	33,8	11,4	6,9	51,7	39,4
93	52,2	43,0	3,28	8,5	80,0	12,8
77*	--	51,5	49,3	--	51,4	49,5

* (témoin)

Sauf dans le cas du témoin ne contenant pas de pentènenitriles, à toutes les concentrations rapportées la vapeur est enrichie en cyclohexane (par rapport au benzène) en comparaison du liquide.

5 Dans une opération continue, on peut utiliser une colonne de distillation normale d'au moins environ 20 plateaux réels ayant un système de reflux. Un courant contenant 20-50 % de benzène et de cyclohexane, le complément étant constitué de nitriles de 5 atomes de carbone, avec
10 un rapport en poids du cyclohexane au benzène d'environ 10/1, est introduit près du plateau supérieur de la colonne et un courant contenant principalement des pentènenitriles, avec un rapport en poids des nitriles au total du benzène et du cyclohexane d'environ 75/1, est intro-
15 duit vers le milieu de la colonne. Après établissement de l'ébullition à la pression atmosphérique et avec un taux de reflux d'environ 0,8, une alimentation et une évacuation continues sont établies. Le rapport en poids du cyclohexane au benzène dans le produit évacué en
20 tête est d'environ 17/1 avec moins de 1% des nitriles dans le produit évacué en tête, le cyclohexane restant, le benzène et les nitriles étant évacués comme queue de distillation. Tous les produits liquides sont à une seule phase.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour réduire la teneur en benzène dans un courant initial comprenant du benzène et du cyclohexane, caractérisé en ce qu'on soumet ce courant à une
5 distillation en présence d'au moins un nitrile insaturé ayant 4 à 6 atomes de carbone et on recueille un courant enrichi en cyclohexane par rapport au courant initial comme distillat de tête et un courant enrichi en
10 benzène par rapport au courant initial comme queue de distillation dans une seule phase liquide.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les nitriles sont constitués essentiellement de pentènenitriles.

3. Procédé selon les revendications 1 et 2,
15 caractérisé en ce que le rapport en poids des nitriles au total du benzène et du cyclohexane introduits est d'au moins 2/1.