

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 80 17601

⑤4 Procédé de séparation de catalyseurs métalliques d'acides monocarboxyliques aliphatiques saturés.

⑤1 Classification internationale (Int. Cl.³). B 01 J 23/84.

⑫2 Date de dépôt..... 8 août 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *EUA, 9 août 1979, n° 065.240.*

④1 Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 8 du 20-2-1981.

⑦1 Déposant : Société dite : **CELANESE CORPORATION**, résidant aux **EUA**.

⑦2 Invention de : **Frank Wood Jr.**

⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4 Mandataire : **Cabinet Z. Weinstein,**
20, av. de Friedland, 75008 Paris.

La présente invention concerne un procédé de séparation de catalyseurs métalliques, notamment à base de cuivre et de manganèse, d'acides monocarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 6 à 9 atomes de carbone.

5 Les composés solubles de manganèse et de cuivre, tels que l'acétate manganoux et l'acétate cuivrique sont utilisés en combinaisons dans la production d'acides monocarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 6 à 9 atomes de carbone par oxydation des aldéhydes correspon-
10 dants, comme catalyseurs pour atteindre une efficacité élevée de transformation de l'aldéhyde en acide. Une efficacité élevée de transformation de l'aldéhyde en acide est nécessaire non seulement pour avoir de bons rendements en acides mais aussi pour ne produire que des quantités
15 relativement faibles de produits dérivés indésirables et ainsi éviter le recyclage des produits de départ qui n'ont pas réagi. La réaction d'oxydation peut être menée en phase liquide en utilisant un réacteur à un seul étage ou à plusieurs étages. Ces réactions peuvent être menées sous
20 une pression comprise entre 4,2 et 10,5 kg par cm^2 , préférablement entre 6 et 6,7 kg/cm^2 , avec de l'air ou un gaz contenant de l'oxygène à une température comprise entre 50°C et 80°C. Un tel procédé est décrit dans la demande américaine N° 065 241 déposée le 9 Août 1979 par
25 C. Hobbs JR et Hubert H. Thigben.

Cependant, on a constaté que le cuivre précipite dans les acides préparés en utilisant de tels composés mélangés de catalyseurs solubles ce qui est dû à leur réduction pendant la formation de ces acides, particulière-
30 ment la distillation. La présence de particules de cuivre précipitées provoque de sérieux problèmes mécaniques tels que l'encrassage du bouilleur et la corrosion des roues de pompe. D'autre part, les composés de manganèse ont tendance à rester solubles et le manganèse n'est pas
35 facilement obtenu par réduction de ces composés.

L'élimination de catalyseurs métalliques solubles des acides produits permettrait non seulement de résoudre

les problèmes mécaniques indiqués ci-dessus mais aussi permettrait d'obtenir des acides plus purs. Il est décrit dans la demande américaine N° 065 239 déposée le 9 Août 1979 par Robert H. Scott, Hubert H. Thigben et Frank Wood JR.

5 un procédé de précipitation du cuivre et du manganèse en oxalates dans des acides possédant de 3 à 9 atomes de carbone qui les contiennent par addition d'acide oxalique. Les oxalates de cuivre et de manganèse peuvent être filtrés des acides organiques par filtration conventionnelle,
10 utilisant une centrifugeuse continue ou par d'autres techniques de séparation.

Dans l'art antérieur, il est décrit de nombreuses techniques pour éliminer les catalyseurs métalliques des produits de réaction. Dans le brevet américain N° 3 840 469,
15 il est révélé un procédé de récupération d'un catalyseur au cobalt à partir d'un milieu d'acide acétique dérivé de l'oxydation en phase liquide d'hydrocarbures aliphatiques. Ce procédé permet de précipiter le cobalt sous forme d'oxalate de cobalt dans le milieu d'acide acétique. Il
20 est indiqué dans ce brevet que le manganèse ne subit pas de précipitation dans ce cas. Dans le brevet américain N° 2380 731, il est décrit un procédé utilisant l'acide oxalique pour éliminer de nombreux métaux tels que le fer, le magnésium, le chrome, le cuivre, le vanadium etc, d'un
25 support inorganique réfractaire tel qu'un catalyseur de craquage catalytique réfractaire à base d'argile, d'alumine, de silice ou d'un mélange d'alumine et de silice.

La présente invention a pour objet un procédé amélioré de séparation de catalyseurs solubles à base de
30 manganèse et de cuivre des acides organiques les contenant.

La présente invention a plus particulièrement pour objet un procédé simple de séparation du cuivre et du manganèse d'acides monocarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 6 à 9 atomes de carbone; en ajoutant aux
35 acides organiques contenant des catalyseurs métalliques solubles une solution aqueuse d'acide oxalique pendant une

période de temps suffisante pour précipiter le cuivre et le manganèse en leurs oxalates. Par suite de l'addition de la solution aqueuse d'acide oxalique, deux phases se forment : (1) une phase contenant l'acide organique
5 sensiblement insoluble dans l'eau et (2) une phase aqueuse contenant des oxalates de cuivre et de manganèse précipités qui passent facilement de la phase organique à la phase aqueuse. A ce moment, la phase contenant l'acide organique peut être séparée, de façon continue ou en fournée, de la
10 phase aqueuse. La phase organique peut ensuite être purifiée par distillation. Cette technique permet d'éviter la nécessité de filtrer ou de centrifuger un milieu d'acide organique contenant les oxalates de cuivre et de manganèse.

L'invention sera mieux comprise et d'autres buts,
15 caractéristiques, détails et avantages de celle-ci apparaîtront plus clairement au cours de la description explicative qui va suivre faite en référence au dessin schématique annexé donné uniquement à titre d'exemple illustrant un mode de réalisation de l'invention et dans
20 lequel :

- la figure unique représente un diagramme illustrant le procédé de séparation de métaux selon la présente invention.

En se référant à cette figure, une solution
25 d'acides monocarboxyliques aliphatiques contenant des catalyseurs solubles à base de manganèse et de cuivre, par exemple de l'acétate de manganèse et de cuivre, est alimentée par la conduite 1 pour être mélangée au point 3 avec une solution aqueuse d'acide oxalique alimentée par
30 la conduite 2. Le mélange de solution d'acide organique et de solution aqueuse d'acide oxalique remplit le récipient 4 où le mélange se poursuit et où la précipitation des oxalates de manganèse et de cuivre s'achève. Le mélange contenant les oxalates précipités de cuivre et de manganèse
35 alimentent alors par la conduite 5 un récipient 6 de séparation de phases où deux phases se forment. La phase

supérieure représente le produit désiré, c'est-à-dire la phase contenant l'acide organique, qui est retiré du récipient de séparation de phase par la conduite 7. La phase inférieure dans le récipient de séparation de phase est la solution aqueuse contenant les oxalates précipités de manganèse et de cuivre. Cette phase inférieure alimente par la conduite 8 un réservoir de décantation 9 où les oxalates de cuivre et de manganèse, étant suffisamment lourds pour se déposer au fond dudit réservoir 9, peuvent être soutirés par la conduite 10 et récupérés. L'eau peut être recyclée par la conduite 11 rejoignant la conduite 2 au point 12 pour être réutilisée. De l'acide oxalique en quantité suffisante est ajouté de façon continue par la conduite 2 pour poursuivre le procédé de séparation comme il a été décrit.

Les acides organiques soumis au procédé de séparation selon la présente invention sont dérivés de l'oxydation de leurs aldéhydes correspondants en utilisant des quantités catalytiques d'un mélange de catalyseurs solubles de manganèse et de cuivre tels que l'acétate manganeux et l'acétate cuivrique, qui sont solubles dans les acides organiques produits contenant de 6 à 9 atomes de carbone. Ces acides comprennent l'hexanoïque, l'heptanoïque, l'octanoïque et le nonanoïque, et ils sont sensiblement insolubles dans l'eau. Le procédé de séparation selon la présente invention est particulièrement utile dans la purification de l'heptanoïque et du nonanoïque qui sont utilisés dans la préparation de nombreux esters utilisés comme additifs dans les huiles lubrifiantes.

Comme il a été indiqué précédemment, quand une solution aqueuse d'acide oxalique est mélangée avec un acide organique contenant des composés solubles de manganèse et de cuivre, de l'oxalate manganeux et de l'oxalate cuivrique insolubles sont précipités et passent de la phase organique à la phase aqueuse, puis se déposent dans le fond de la phase aqueuse. Le temps requis pour que les phases organique et aqueuse se séparent décroît lorsque le

rapport volumique de l'acide organique à l'eau décroît. Le rapport volumique de l'acide organique à l'eau peut être compris entre 0,5 et 5, préférablement entre 1,1 et 2,5, et plus particulièrement entre 1,1 et 1,7, à 25°C. Sous ces conditions, le temps de séparation de phases peut être compris entre 2 minutes et 30 minutes, les temps les plus courts étant les plus préférables. Lorsque le rapport volumique de l'acide organique à l'eau dépasse 5, le temps de séparation de phase est supérieur à 30 minutes.

10 La quantité d'acide oxalique présente dans la solution aqueuse doit être suffisante pour précipiter la plus grande partie du manganèse et du cuivre contenus dans l'acide organique. Au moins une quantité stoechiométrique d'acide oxalique par rapport aux catalyseurs
15 métalliques doit être préférablement utilisée, et il est particulièrement souhaitable d'utiliser un excès d'acide oxalique par rapport aux quantités stoechiométriques d'acide oxalique et de catalyseurs métalliques, par exemple des excès compris entre 2 et 1000% , en particulier entre
20 300 et 500%. Cet excès d'acide oxalique ne sera pas perdu puisque l'on peut recycler la phase aqueuse et que l'acide oxalique n'est sensiblement pas dissous dans l'acide organique.

Il est tout-à-fait souhaitable que les oxalates
25 métalliques dans la phase aqueuse se déposent dans un intervalle de temps suffisamment court pour que l'eau puisse être recyclée. Les oxalates métalliques qui ont été séparés de la phase aqueuse peuvent être récupérés ou jetés.

On a constaté que le manganèse sous sa forme Mn^{3+}
30 ne précipite pas facilement en oxalate alors que la forme Mn^{2+} précipite facilement. Une technique de réduction de Mn^{3+} en Mn^{2+} ou de maintien du manganèse sous sa forme Mn^{2+} consiste à recouvrir la phase organique contenant le manganèse par une atmosphère d'azote, ou à faire buller de
35 l'azote dans la phase organique, pour ainsi éliminer l'oxygène qui produit la formation d'ions Mn^{3+} .

Les exemples qui suivent illustrent la présente

invention en plus de détail afin de mieux éclaircir son mode de réalisation pratique, mais ils ne doivent en aucun cas être considérés comme limitant le cadre de la présente invention, parce que de nombreuses variations et 5 modifications sont possibles.

Exemples 1 à 6

Du n-heptanoïque produit par oxydation de n-heptanal en présence d'un catalyseur constitué de la combinaison d'acétate cuivrique et d'acétate manganéux (330 parties 10 par million de cuivre et 295 parties par million de manganèse) est combiné à température ambiante avec un excès d'acide oxalique par rapport au cuivre et au manganèse présents (sur une base mole à mole). L'acide oxalique est ajouté sous forme d'une solution aqueuse. Le rapport 15 volumique de l'heptanoïque à l'eau dans l'acide oxalique aqueux est compris entre 1,7 et 9,2. Les deux phases, une phase organique et une phase aqueuse, une fois formées, les oxalates de cuivre et de manganèse précipitent et passent de la phase organique à la phase aqueuse où ils 20 se déposent. Le temps requis pour que les phases organique et aqueuse se séparent décroît lorsque le rapport volumique de l'acide organique à l'eau décroît. Le tableau 1 illustre les résultats obtenus.

Tableau I
Temps de séparation de phases à 25°C de l'heptanoïque et
l'acide oxalique aqueux*

Exemples	Rapport volumique acide organique: eau	% d'excès par rapport aux quantités stoechiométriques de l'acide oxalique aux métaux	Contenu métallique de la phase organique		Temps de séparation de phases
			Cuivre Parties par million	Manganèse parties par million	
1	9,2	2	8,4	4,6	≥ 1 heure
2	5,0	-6	6,2	8,9	≥ 0,5 heure
3	5,0	2	6,0	7,0	≥ 0,5 heure
4	2,5	2	0,3	1,6	~ 15 minutes
5	1,7	2	1,1	1,5	~ 5 minutes
6	1,7	2	0,1	1,2	~ 3 minutes

* 330 parties par million de cuivre et 295 parties par million de manganèse dans l'heptanoïque

Exemples 7 à 9

Le procédé utilisé dans les exemples 1 à 6 est répété mais les conditions préférées montrées dans le tableau II sont utilisées.

Tableau II

Exemples	Produit organique	Rapport volumique acide organique eau	% d'excès par rapport aux quantités stoechiométriques de l'acide oxalique aux métaux	Phase organique		Temps de séparation de phases
				Cuivre % d'élimination	Mg d'élimination	
7	heptanoïque 330 ppm Cu et 295 ppm Mn	1,7	2	99,9	99,6	~ 3 minutes
8	heptanoïque 330 ppm Cu et 295 ppm Mn	1,7	10	99,9	99,9	~ 3 minutes
9	nonanoïque 400 ppm Cu et 360 ppm Mn	1,7	10	99,9	99,9	~ 2 minutes

Dans les exemples 7 à 9, le temps requis pour que les phases organique et aqueuse se séparent a été réduit au minimum, et sensiblement toutes les particules métalliques sont éliminées de la phase organique.

- 5 Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée au mode de réalisation décrit et représenté qui n'a été donné qu'à titre d'exemple. En particulier, elle comprend tous les moyens constituant des équivalents techniques des moyens décrits ainsi que leurs combinaisons si
- 10 celles-ci sont exécutées suivant son esprit et mises en oeuvre dans le cadre de la protection comme revendiquée.

R E V E N D I C A T I O N S

1.- Procédé de séparation du manganèse et du cuivre d'acides monocarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 6 à 9 atomes de carbone, caractérisé en ce qu'il
5 consiste à traiter lesdits acides organiques contenant du manganèse et du cuivre avec une solution aqueuse d'acide oxalique en une quantité suffisante pour précipiter sensiblement tout le cuivre et le manganèse présents sous forme d'oxalates qui passent de la phase organique à la
10 phase aqueuse, et à séparer ladite phase organique de ladite phase aqueuse.

2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport volumique de l'acide organique à l'eau est compris entre 0,5 et 5.

15 3.- Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le rapport volumique de l'acide organique à l'eau est compris entre 1,1 et 2,5.

4.- Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le rapport volumique de l'acide organique à
20 l'eau est compris entre 1,1 et 1,7.

5.- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'un excès d'au moins 2% d'acide oxalique par rapport à la quantité stoechiométrique nécessaire pour précipiter le cuivre et le manganèse
25 présents sous forme d'oxalates est utilisé.

6.- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les oxalates de manganèse et de cuivre précipités sont séparés de ladite phase aqueuse et en ce que l'eau de ladite phase aqueuse est
30 ensuite réutilisée dans le procédé de séparation.

7.- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'acide monocarboxylique aliphatique saturé est l'heptanoïque.

8.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 6,

caractérisé en ce que l'acide monocarboxylique aliphatique saturé est le nonanoïque.

9.- Procédé de production d'acides monocarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 6 à 9 atomes de carbone par oxydation de leurs aldéhydes correspondants en présence de catalyseurs solubles à base de cuivre et de manganèse, caractérisé en ce qu'il consiste à séparer le manganèse et le cuivre desdits acides monocarboxyliques aliphatiques saturés en traitant lesdits acides organiques avec une solution aqueuse d'acide oxalique, le rapport volumique dudit acide organique à l'eau étant compris entre 0,5 et 5 et la quantité d'acide oxalique utilisée étant suffisante pour précipiter sensiblement tout le cuivre et le manganèse en oxalate de cuivre et en oxalate de manganèse, respectivement, lesdits oxalates passant de la phase organique à la phase aqueuse, et la phase organique étant séparée de ladite phase aqueuse.

10.- Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le rapport volumique desdits acides organiques à l'eau est compris entre 1,1 et 2,5 et qu'un excès d'au moins 2% d'acide oxalique par rapport à la quantité stoechiométrique nécessaire pour précipiter le cuivre et le manganèse présents sous forme d'oxalates est utilisé.

11.- Procédé selon l'une des revendications 9 ou 10, caractérisé en ce que ledit acide organique est l'heptanoïque.

12.- Procédé selon l'une des revendications 9 ou 10, caractérisé en ce que ledit acide organique est le nonanoïque.

Pl. unique

2462935

