RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 462 934**
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21) **N° 80 17600**

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

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

(22) Date de dépôt ..... 8 août 1980.
(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *EUA, 9 août 1979, n° 065.239.*

(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 : Robert H. Scott, Hubert H. Thigpen et Frank Wood, Jr.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

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

2462934

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 3 à 9 atomes de carbone.

Les composés solubles de manganèse et de cuivre, tels que l'acétate manganeux et l'acétate cuivrique sont utilisés en combinaison dans la production d'acides monocarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 6 à 9 atomes de carbone par oxydation des aldéhydes correspondants, comme catalyseurs pour atteindre une efficacité élevée de transformation de l'aldéhyde en acide. Une efficacité élevée de transformation d'aldéhyde en acide est nécessaire non seulement pour avoir de bons rendements en acide mais aussi pour ne produire que des quantités 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 une pression comprise entre 4,2 et 10,5 kg/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°065.240 déposée le 9 Août 1979 par Charles C.Hobbs JR et Hubert H. Thigpen.

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 , particulièrement pendant la distillation. La présence de particules de cuivre précitées 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 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. Comme il a été décrit dans la demande américaine n°065.240 déposée le 9 Août 1979 par Franck Wood JR.
le cuivre et le manganèse de catalyseurs solubles peuvent être précipités dans les acides monocarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 6 à 9 atomes de carbone par addition d'acide oxalyque aqueux. Ce procédé utilise de l'eau comme moyen de séparation pour précipiter les oxalates métalliques, puisque les acides organiques, étant sensiblement insolubles dans l'eau, forment une phase organique séparée de la phase aqueuse contenant les oxalates métalliques précipités. Les acides organiques résultants dans lesquels on a sensiblement éliminé le manganèse et le cuivre peuvent alors être facilement décantés de la phase aqueuse, et il n'est pas nécessaire de les filtrer. Cependant, l'utilisation d'acide oxalique aqueux pour éliminer le cuivre et le manganèse des acides monocarboxyliques aliphatiques saturés à faible nombre d'atomes de carbone , contenant de 2 à 5 atomes de carbone n'est pas économiquement possible puisque ces acides sont solubles dans l'eau, et qu'après l'addition d'acide oxalique aqueux, la solution résultante devrait être distillée pour récupérer les acides désirés produits.

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, 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 est indiqué dans ce brevet que le manganèse ne subit pas de précipitation dans ce cas. Dans le brevet américain N° 2 380 731, 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 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 simple de séparation du manganèse et du cuivre d'acides monocarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 9 atomes de carbone; en ajoutant aux acides organiques contenant des catalyseurs métalliques solubles une quantité suffisante d'acide oxalique pour précipiter le cuivre et le manganèse en leurs oxalates. Les oxalates précipités peuvent être séparés des acides organiques par filtration ou centrifugation, et préférablement par centrifugation continue. Les acides organiques obtenus peuvent être purifiés de plus par distillation.

Les acides organiques soumis au procédé de séparation selon la présente invention sont obtenus par 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 lesdits acides possédant de 3 à 9 atomes de carbone. Ces acides comprennent les acides propionique, butanoïque, le pentanoïque, l'hexanoïque, l'heptanoïque, l'octanoïque, et le nonanoïque. L'eau n'est préférablement pas utilisée pour séparer les oxalates métalliques précipités des acides organiques possédant de 3 à 5 atomes de carbone, puisque ces acides sont solubles dans l'eau et qu'une distillation serait nécessaire pour séparer l'eau de l'acide. Les acides organiques possédant de 6 à 9 atomes de carbone cependant sont sensiblement insolubles dans l'eau et peuvent être purifiés après addition d'acide oxalique de la façon décrite dans la demande américaine n° 065 240.

La quantité d'acide oxalique présente dans les acides organiques doit être suffisante pour précipiter la

plus grande partie des catalyseurs solubles de manganèse et de cuivre dans les acides organiques. On utilise de préférence au moins une quantité stoechiométrique d'acide oxalique par rapport aux catalyseurs métalliques, et il est souhaitable d'utiliser un excès d'acide oxalique pour assurer une précipitation complète. Par exemple, des excès de 2 à 1.000 % en acide oxalique peuvent être utilisés.

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 modifications sont possibles.

Exemple 1

22,982 grammes de n-heptanoïque produit par oxydation de n-heptanal en présence d'un catalyseur constitué de la combinaison d'acétate cuivrique et d'acétate manganeux (300 parties par million de cuivre et 300 parties par million de manganèse) sont combinés à température ambiante avec 32,63 grammes d'acide oxalique (10% d'excès d'acide oxalique par rapport au cuivre et au manganèse sur une base mole à mole). Après agitation pendant 9 heures, les oxalates manganeux et cuivrique précipitent dans l'heptanoïque, se déposent et sont filtrés en laissant l'heptanoïque sensiblement sans particule métallique.

Exemple 2

Le procédé de l'exemple 1 est répété à l'exception près que l'heptanoïque contenant les précipités d'oxalate est centrifugé. De même, l'heptanoïque est sensiblement débarrassé de toute particule métallique.

Exemple 3

22,826 grammes de n-nonanoïque produit par l'oxydation de n-nonanal en présence d'un catalyseur constitué par la combinaison d'acétate cuivrique et d'acétate

manganeux (300 parties par million de cuivre et 300 parties par million de manganèse) sont combinés à température ambiante avec 32,41 grammes d'acide oxalique (10% d'excès d'acide oxalique par rapport au cuivre et au manganèse) et agités pendant 10 heures. Les oxalates manganeux et cuivrique , précipités dans le nonanoïque se déposent et sont filtrés, en laissant le nonanoïque sensiblement débarrassé de toute particule métallique.

Le cuivre et le manganèse peuvent être séparés d'autres acides que ceux indiqués précédemment, tels que les acides propionique et butanoïque, le pentanoïque, l'hexanoïque et l'octanoïque.

Le procédé préféré d'élimination des catalyseurs solubles de cuivre et de manganèse des acides monocarboxyliques possédant de 6 à 9 atomes de carbone comme il est décrit et revendiqué dans la demande américaine n° 065240 est décrit dans les exemples 4 à 6.

Exemples 4-6

Le n-heptanoïque produit par oxydation de n-heptanal en présence d'un catalyseur constitué par une combinaison d'acétate de cuivre et d'acétate de manganèse (330 parties 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 (sur une base mole à mole). L'acide oxalique est ajouté en solution aqueuse. Le rapport volumique de l'heptanoïque à l'eau dans l'acide oxalique en solution est compris entre 1,7 et 9,2. Deux phases, une phase organique et une phase aqueuse se forment. Les oxalates de cuivre et de manganèse précipitent dans la phase aqueuse, et se déposent. Le temps requis pour que les phases organique et aqueuse se séparent décroît quand le rapport volumique de l'acide organique à l'eau décroît. Le tableau 1 illustre les résultats obtenus lorsque l'on utilise un rapport volumique de l'acide organique à l'eau de 1,7.

Tableau 1

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

2462934

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

REVENDICATIONS

1.- Procédé de séparation du manganèse et du cuivre d'acides monocarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 9 atomes de carbone, caractérisé en ce qu'il consiste à traiter lesdits acides organiques contenant du métal par une quantité suffisante d'acide oxalique pour précipiter sensiblement tout le cuivre et le manganèse en oxalate cuivrique et en oxalate manganeux, et à séparer lesdits oxalates desdits acides.

2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que lesdits oxalates sont filtrés desdits acides.

3.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que lesdits oxalates sont séparés desdits acides par centrifugation.

4.- Procédé d'oxydation d'aldéhydes aliphatiques saturés ayant de 3 à 9 atomes de carbone en leurs acides correspondants utilisant des catalyseurs solubles au cuivre et au manganèse, caractérisé en ce qu'il consiste à ajouter une quantité suffisante d'acide oxalique à l'acide organique obtenu contenant du métal pour précipiter sensiblement tout le cuivre et le manganèse en oxalate cuivrique et en oxalate manganeux et à séparer lesdits oxalates desdits acides.

5.- Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que ledit acide est l'heptanoïque.

6.- Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que ledit acide est le nonanoïque.