

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

2 490 630

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 80 20308**

(54) Procédé de préparation de composés carbonylés par déshydrogénéation oxydante d'alcools en C₁-C₄ en phase vapeur.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 07 C 47/02; B 01 J 29/32; C 07 C 45/37, 49/04.

(22) Date de dépôt 22 septembre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 12 du 26-3-1982.

(71) Déposant : SREDNEAZIATSKY NAUCHNO-ISSLEDOVATELSKY INSTITUT NEFTEPERERABA-TYVAJUSCHEI PROMYSHLENNOSTI, résidant en URSS.

(72) Invention de : Mirkhasil Abdurakhmanov et Rakhmatzhan Khakimovich Karimov.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Lavoix,
2, place d'Estienne-d'Orves, 75441 Paris Cedex 09.

1

La présente invention concerne la synthèse organique, et plus précisément, un procédé de préparation de composés carbonylés par déshydrogénéation oxydante en phase vapeur d'alcoolés en C₁-C₄.

5 Parmi les composés carbonylés largement utilisés dans l'industrie, le formaldéhyde prend une place particulière vu qu'il représente la matière première de valeur pour la production du polyformaldéhyde et des résines de polycondensation utilisées dans l'industrie des matières plastiques. On l'utilise également dans plusieurs processus de synthèse organique et dans l'industrie du cuir en qualité d'agent désinfectant et désodorisant lors du tannage du cuir. Le formaldéhyde trouve une application dans la fabrication d'une large gamme de substances telles que la glycérine, l'acroléine, l'éthylène-glycol, la penta-érythrile, l'urotropine, des colorants et des préparations pharmaceutiques. Ces dernières années, le formaldéhyde a été utilisé largement dans la production de l'isoprène et du butadiène, les monomères les plus importants pour l'industrie des caoutchoucs synthétiques. A partir du 10 formaldéhyde on obtient des résines pour l'industrie des fibres synthétiques telles que le Nylon, le Capron, etc. Du fait d'une large utilisation dans divers domaines de la science et de la technique, le volume de la production mondiale du formaldéhyde en 1980 a dépassé 12 millions de tonnes (calculé sur 15 une solution aqueuse à 37 % en poids de formaldéhyde, connue sous le nom de formol).

20

25

L'acétone et la méthyléthylcétone sont utilisées essentiellement en qualité de solvants dans l'industrie chimique, pétrolière, pétrochimique, en parfumerie et dans l'industrie 30 des peintures et vernis.

Les processus de déshydrogénéation oxydante en phase vapeur du méthanol en formaldéhyde, de l'isopropanol en acétone et du butanol secondaire en méthyléthylcétone sont les procédés les plus répandus de la production industrielle.

35 On connaît deux procédés fondamentaux de préparation in-

dustrielle du formaldéhyde :

1 - La déshydrogénération oxydante en phase vapeur du méthanol mélangé avec de l'oxygène atmosphérique et de la vapeur d'eau sur un catalyseur qui se présente sous la forme 5 d'argent à l'état pur ou déposé sur un support.

On conduit le processus à une température de 500 à 750 °C et avec un excès de méthanol par rapport à la quantité stoechiométrique dans les conditions d'une réaction d'oxydation incomplète avec utilisation de mélanges alcool-air dont 10 la concentration en méthanol dépasse la limite supérieure d'explosion (G.F. Walker "Formaldéhyde", M. Goskhimizdat, 1957 ; brevet de Grande Bretagne 1131380 publié en 1967).

2 - L'oxydation en phase vapeur du méthanol mélangé avec de l'oxygène atmosphérique sur un catalyseur au fer-molybdène 15 oxydé. Dans certains cas, le catalyseur renferme, en qualité de matière d'apport, des oxydes d'autres métaux. On conduit le processus à une température de 370 à 430 °C, avec un excès d'air par rapport à la quantité stoechiométrique dans les conditions d'une réaction d'oxydation incomplète du méthanol avec 20 utilisation de mélanges alcool-air, dont la teneur en méthanol est inférieure à la limite inférieure d'explosion (G.F.Walker "Formaldéhyde", M., Goskhimizdat, 1957 ; le brevet de Grande-Bretagne 1131380, publié en 1967).

L'obtention du formaldéhyde sur le catalyseur à l'argent 25 se déroule à des débits volumétriques plus élevés d'introduction du méthanol ; les installations existantes sont à grand rendement, simples et de faible encombrement. C'est pourquoi la construction des installations n'exige que des investissements spécifiques relativement bas. Il est possible alors d'ob- 30 tenir aussi bien des solutions hydro-méthanoliques concentrées de formaldéhyde que des solutions aqueuses de formaldéhyde ne contenant pas de méthanol. Le prix de revient du formol obtenu étant presque égal, ce processus se caractérise par une grande souplesse, un réglage facile et un remplacement aisément du cata- 35 lyseur par comparaison avec le processus utilisant le cataly-

seur au fer-molybdène oxydé.

Cependant ce processus se caractérise par un rendement en produit visé et un taux de conversion du méthanol insuffisamment élevés ce qui est dû principalement à une faible 5 activité et à une sélectivité insuffisante des catalyseurs employés, qui ont en outre une courte durée de service et sont difficilement ou pas du tout régénérables. Le formol obtenu sur les catalyseurs à l'argent a souvent une teneur élevée en acide formique ce qui détériore sa qualité, et l'introduction 10 d'une installation de purification à échangeurs d'ions du formol pour en éliminer l'acide formique augmente les dépenses matérielles de la production.

Lors de la production du formaldéhyde par oxydation incomplète du méthanol sur des catalyseurs au fer-molybdène oxydé, on observe un rendement plus élevé en produit visé avec 15 une conversion presque complète du méthanol. Le catalyseur utilisé dans ce processus se caractérise par une durée de service plus longue et par un bas prix, toutefois ce catalyseur ne se régénère pas et le molybdène après son emploi a la même utilisation que les catalyseurs à l'argent. Vu la nécessité de refouler de grandes quantités d'air et de débit volumétrique 20 relativement bas d'introduction du méthanol, ainsi que le besoin d'un appareillage de condensation et d'un réacteur tubulaire avec un système de refroidissement compliqué des gaz de contact, la production spécifique des installations est réduite, 25 les investissements spécifiques augmentent et le coût de la production est élevé. C'est pourquoi le procédé de préparation du formaldéhyde sur les catalyseurs à l'argent est le procédé principal dans la production industrielle et son application 30 est rentable sur des installations de grande puissance du fait des investissements spécifiques plus bas.

Le schéma technologique de principe des installations pour la production du formol par déshydrogénération oxydante du méthanol mélangé avec de l'oxygène atmosphérique et de la vapeur d'eau sur des catalyseurs à l'argent est presque identi- 35

que dans la plupart des usines. Les installations pour la production du formol au méthanol (avec une teneur en formaldéhyde de 37 à 44 % en poids, en méthanol de 5 à 12 % en poids et en acide formique jusqu'à 0,04 % en poids) comprennent généralement des ensembles de déshydrogénéation oxydante par contact et d'absorption par l'eau du formaldéhyde et du méthanol n'ayant pas réagi à partir des gaz de contact. Pour obtenir le formol au méthanol avec une teneur en formaldéhyde élevée (jusqu'à 50-55 % en poids) et avec une teneur relativement basse en acide formique (inférieure à 0,04 % en poids), les installations peuvent comporter des sous-ensembles pour la concentration du formol et la purification par échange d'ions. Lors de la production du formol sans méthanol (à une teneur en formaldéhyde de 50-55 % en poids, en méthanol de 1,0 % et en acide formique jusqu'à 0,04 % en poids) les installations comportent généralement toutes les parties constructives susmentionnées. Le méthanol n'ayant pas réagi, éliminé du formol brut dans une colonne de rectification après la purification, est renvoyé dans le processus.

Le processus de déshydrogénéation oxydante par contact du méthanol en formaldéhyde sur les catalyseurs à l'argent dans les conditions industrielles est généralement réalisé de la manière suivante.

Le méthanol est amené dans un mélangeur où il est dilué avec un condensat de vapeur d'eau ou avec de l'eau jusqu'à une concentration de 65 à 90 % en poids. Après le mélangeur, le mélange d'alcool et d'eau obtenu arrive dans un évaporateur d'alcool dans lequel on introduit également de l'air préalablement purifié des impuretés mécaniques, des composés de soufre et de l'ammoniac. Dans l'évaporateur d'alcool, il se forme des vapeurs de méthanol et d'eau à une température de 50 à 80 °C qui sont mélangées avec de l'air. Le mélange d'alcool, d'eau et d'air ayant la composition approximative suivante : méthanol 36,2 %, eau 15,3 %, oxygène 9,6 % et azote 38,9 %, arrive après l'évaporateur d'alcool dans un sur-

chauffeur. Dans le surchauffeur le mélange est porté à une température de 100 à 120 °C et le mélange alcool-air-vapeur formé, en traversant une barrière anti-feu arrive dans un appareil de mise en contact.

- 5 Dans l'appareil de mise en contact, sur le catalyseur à l'argent et à une température de 500 à 750 °C, s'effectue la conversion du méthanol en formaldéhyde se trouvant dans le mélange avec obtention des produits secondaires suivants : CO₂, CO, H₂, CH₄ et HCOOH. Les gaz de contact, après la zone 10 de contact avec le catalyseur passent dans la partie inférieure de l'appareil de mise en contact, à savoir un réfrigérant de sous-contact, dans lequel ils se refroidissent à une température de 70 à 150 °C. Les gaz de contact, en se refroidissant dans un échangeur de chaleur jusqu'à une température non supérieure à 20 °C, arrivent dans une colonne d'absorption où ils sont arrosés avec de l'eau. A la suite de l'absorption par l'eau du formaldéhyde et du méthanol n'ayant pas réagi, on obtient dans l'alambic de la colonne du formol au méthanol ayant la teneur en substance principale imposée.
- 15 20 Les gaz absorbés formés dans la colonne d'absorption à la teneur déterminée en CO₂, O₂, CO, H₂, CH₄ et N₂, qui sont un mélange de produits insolubles dans l'eau résultant des réactions secondaires de la déshydrogénéation oxydante du méthanol en formaldéhyde, d'azote et d'oxygène atmosphérique n'ayant 25 pas réagi sont brûlés à la torche ou sont rejetés dans l'atmosphère.

Dans la production du formol au méthanol à faible teneur en acide formique, le formol brut, à la sortie de la colonne d'absorption, se dirige vers une colonne de purification par 30 échange d'ions, et dans la production du formol sans méthanol à concentration élevée en formaldéhyde et à teneur en acide formique plus basse, le formol brut, après la colonne d'absorption, se dirige vers une colonne de rectification ou dans un appareil évaporateur et ensuite dans une colonne de purification 35 par échange d'ions. Le méthanol n'ayant pas réagi éliminé

par distillation du formol brut dans la colonne de rectification, est alors recyclé dans le processus.

Le schéma de principe technologique des installations de déshydrogénéation oxydante de l'isopropanol en acétone, du butanol secondaire en méthyléthylcétone et de l'éthanol en acétaldéhyde sur des catalyseurs à l'argent est identique au schéma technologique de la production du formol décrit, sauf quelques paramètres de régime du processus et des particularités d'isolement du produit visé.

On connaît les procédés suivants de préparation du formaldéhyde par déshydrogénéation oxydante du méthanol en phase vapeur sur les catalyseurs à l'argent :

1. Sur un catalyseur à l'argent avec un excès de méthanol au lieu de l'eau pour éliminer l'effet calorifique de la réaction. Le procédé est destiné à la production de formaldéhyde avec un rendement de 91 à 92 % calculé sur le méthanol n'ayant pas réagi et il est réalisé dans un intervalle de température de 500 à 550 °C. La durée de service du catalyseur augmente alors de 60-90 jours (dans les processus analogiques) à 150-240 jours. Le processus se caractérise par une teneur en méthanol élevée du formol, étant donné le taux bas de conversion du méthanol par passe, le taux ne dépassant pas 70 % en poids. Ce dernier détermine à son tour un bas rendement en formaldéhyde calculé par rapport au méthanol introduit, ne dépassant pas 65 % en poids.

2. Sur un catalyseur à l'argent granulé à la température de 500 °C, pour augmenter le rendement en formaldéhyde et former une faible quantité de produits secondaires, on maintient la conversion du méthanol au niveau de 60 % en poids. L'excès de méthanol est chassé par distillation dans une colonne de rectification et, après la purification, il est recyclé dans le processus. Le produit visé, prélevé à partir de l'alambic de colonne, se présente sous la forme d'une solution aqueuse à 37-50 % de formaldéhyde ne contenant pas de méthanol.

Ce processus se caractérise par un bas taux de conver-

sion du méthanol, une basse productivité spécifique ainsi que par la nécessité d'une installation de rectification. Le catalyseur utilisé, étant de l'argent pur, est très cher, et il a une durée de service courte ne dépassant pas 90 jours.

5 3. Sur un catalyseur renfermant de l'argent déposé sur une grille en acier inoxydable ou en alliage de cuivre avec 0,1-0,6 % en poids d'arsenic. Dans le premier cas le rendement en formaldéhyde, calculé sur le méthanol introduit est de 73,5 % en poids, le taux de conversion du méthanol atteint 10 83 % en poids, le temps de fonctionnement stable ou, respectivement, la durée de service du catalyseur est de 21 jours, et dans le deuxième cas le rendement en formaldéhyde est de 76,5 % en poids, le taux de conversion du méthanol est de 84 % et le temps de fonctionnement stable de 98 jours.

15 Le processus se caractérise par un bas rendement en produit visé, une courte durée de service du catalyseur et un bas taux de conversion de la matière première.

20 4. Sur un catalyseur en argent cristallin. Deux processus de préparation du formaldéhyde sur ce catalyseur sont mis au point. On conduit le premier processus à une température de 600 à 650 °C, le taux de conversion du méthanol étant de 77 à 87 % en poids. On élimine le méthanol n'ayant pas réagi par distillation et on le recycle. On conduit le deuxième processus à une température de 680 à 720 °C. Le taux de conversion 25 du méthanol est dans les limites de 97 à 98 % en poids. Le rendement en formaldéhyde calculé sur le méthanol converti (sélectivité du processus) est de 89 à 91 % en poids ; il est presque égal dans les deux processus. Cependant la préparation du formaldéhyde sur le catalyseur indiqué par le premier 30 procédé exige des frais d'installation et d'exploitation plus élevés, à cause des installations nécessaires pour l'isolation du méthanol et la purification par échange d'ions pour éliminer l'acide formique.

35 Les deux processus indiqués se caractérisent par de hautes dépenses matérielles, vu qu'on utilise en qualité de

catalyseur de l'argent pur et la sélectivité de ces deux processus est insuffisamment élevée.

- On connaît également des procédés de préparation de composés carbonylés par déshydrogénéation oxydante d'alcools en C₁-C₄ en phase vapeur, en particulier par déshydrogénéation oxydante du méthanol en formaldéhyde, de l'isopropanol en acétone, du butanol secondaire en méthyléthylcétone et de l'éthanol en acétaldéhyde à des températures de 500 à 750 °C et en présence de catalyseurs à l'argent tels que :
- 5 10 15 20 25 30 35
5. Le catalyseur "Argent sur ponce". Le processus se caractérise par un rendement en produit visé et une conversion de la matière première relativement bas. Le rendement en composés carbonylés, calculé sur l'alcool introduit ne dépasse pas 76 % en poids, et sur l'alcool converti 92 % en poids avec un taux de conversion de l'alcool de 83 % en poids. Par suite de la basse résistance mécanique et d'une faible résistance à l'usure de la ponce, on observe au cours de la préparation des composés carbonylés des pertes irrévocables considérables d'argent, ce qui exerce une influence négative sur la durée de service du catalyseur, ne dépassant pas 180 jours. Le catalyseur n'est pas régénéré, et après utilisation, il est envoyé dans des usines d'affinage pour l'extraction de l'argent. Lors de la production du formol, il se forme des solutions aqueuses de formaldéhyde à teneur élevée en acide formique (plus de 0,02 % en poids), ce qui détériore la qualité des produits finis, et une installation complémentaire nécessaire pour la purification par échange d'ions augmente les dépenses matérielles de la production.

6. Le catalyseur "Argent sur l'alumine". Le catalyseur se présente sous la forme d'argent déposé sur de l'alumine. Le support du catalyseur peut contenir, en qualité d'additifs, des oxydes de métaux alcalins et de terre rare tels que le sodium, le titane, le magnésium, le zirconium, le sélénium etc; pris à raison de 0,5- -5,0 % en poids. Cependant, vu une basse sélectivité du processus et la formation de quantités consi-

déables d'acide formique au cours de l'obtention du formaldéhyde, ce procédé n'a pas trouvé d'application dans la production industrielle des composés carbonylés (Certificat d'auteur de l'URSS N° 106533, cl. 1/4, 1956).

5 7. Le catalyseur "Argent sur carborundum". Le processus de préparation de la méthyléthylcétone par déshydrogénéation oxydante du butanol secondaire en présence de ce catalyseur se caractérise par une sélectivité relativement élevée (jusqu'à 98,5 % en poids) et lors de la déshydrogénéation oxydante du méthanol en formaldéhyde la sélectivité du processus est environ au même niveau que sur le catalyseur "Argent sur ponce" et ne représente pas plus de 92 % en poids. Mais à cause d'un bas taux de conversion de la matière première, le rendement en composés carbonylés calculé sur l'alcool introduit, 10 15 tant dans le procédé de préparation du formaldéhyde que de la méthyléthylcétone sur ce catalyseur ne dépasse pas 72,5 % en poids. Comme il a été indiqué plus haut, ce procédé n'a également pas trouvé d'application industrielle dans la production des composés carbonylés (S.M. Lakiza et al."La régénération 20 25 des catalyseurs en argent épuisés", "Transformation de l'huile et pétrochimie", N°3, 1974).

Ainsi, les procédés décrits de préparation des composés carbonylés par déshydrogénéation oxydante d'alcools en C₁-C₄ en phase vapeur en présence de catalyseurs à l'argent tant à l'état pur que déposé sur un support, se caractérisent par un bas rendement en produit visé par passe, une faible sélectivité du processus et une courte durée de service des catalyseurs utilisés, ainsi que par une productivité insuffisamment élevée et la nécessité d'utiliser des installations pour la purification par échange d'ions, ce qui rend la technologie du processus plus complexe et augmente les dépenses matérielles de la production.

On s'est donc proposé de créer un procédé de préparation de composés carbonylés par déshydrogénéation oxydante d'alcools en C₁-C₄ en phase vapeur par sélection d'un catalyseur corres-

10

pondant, qui augmenterait la qualité du produit visé simultanément avec l'accroissement de son rendement et diminuerait les dépenses matérielles du processus technologique.

L'invention a donc pour objet un procédé de préparation
 5 de composés carbonylés par déshydrogénéation oxydante d'alcools en C₁-C₄ en phase vapeur à des températures de 500 à 700 °C, en présence d'un catalyseur, caractérisé en ce qu'on utilise, en qualité de catalyseur, de l'argent déposé sur un support présentant une structure cristalline contenant de l'alumine
 10 et de la silice à l'état de cristobalite.

Le procédé suivant l'invention permet d'augmenter le taux de conversion des alcools avec un accroissement simultané du rendement en produit visé, calculé sur l'alcool introduit et converti, d'améliorer la qualité du produit obtenu et de
 15 diminuer les dépenses matérielles du processus technologique par suite de l'augmentation de la productivité des installations et de la baisse de la consommation spécifique en matière première par unité de produit fini obtenu.

Il est approprié d'utiliser un catalyseur renfermant de
 20 l'argent métallique à raison de 30-40 % du poids du catalyseur.

L'utilisation d'un catalyseur ayant cette teneur en argent permet de réduire le temps de mise en marche de l'installation au régime technologique normal, ce qui contribue à l'augmentation du rendement du processus technologique et à une
 25 réduction du rendement en produit non traité.

Il est avantageux, pour augmenter la sélectivité du processus, d'utiliser un catalyseur dans lequel le support comporte l'alumine et la silice à l'état de cristobalite dans un rapport suivant des composants, en % en poids :

30	alumine	9,5 - 13,3
	silice sous forme de	
	cristobalite	86,7 - 90,5

Le procédé suivant l'invention est mis en oeuvre de la manière suivante.

35 Dans un appareil de mise en contact, on charge comme ca-

talyseur de l'argent déposé sur un support ayant une structure cristalline, contenant de l'alumine et de la silice sous forme de cristobalite. On connecte le chauffage d'amorçage électrique de l'appareil de mise en contact et, après avoir atteint une température de 100 - 320 °C sur la couche de catalyseur, on introduit un mélange alcool-air à une température de 110 - 120 °C et à une vitesse volumétrique de 6 000 - 25 000 h⁻¹, calculée sur l'alcool.

A titre de mélange alcool-air et suivant le type de composé carbonylé obtenu on utilise un mélange méthanol-air, isopropanol-air, un mélange d'air et de vapeurs d'alcool butylique secondaire, un mélange éthanol-air, etc.

Grâce à l'exothermie du processus, la température dans la zone de réaction (de contact) s'élève d'une façon intense et atteint la valeur imposée de 500 - 700 °C. Au fur et à mesure que la température imposée est atteinte dans la zone de réaction, on débranche le chauffage d'amorçage électrique et le processus se déroule par sa chaleur propre.

Le temps de sortie de l'installation au régime technologique normal suivant les paramètres du régime, la composition des gaz d'absorption et la qualité des produits finis avec utilisation du catalyseur suivant l'invention est réduit de 8 à 12 h par comparaison avec les 48-72 h lors de la mise en œuvre des catalyseurs connus. Cela est dû à la structure cristalline du catalyseur suivant l'invention, particulièrement à la présence dans ce catalyseur de silice sous forme de cristobalite.

Dans le cas de la préparation du formol, les gaz de contact sortant du réacteur sont refroidis dans le réfrigérant de sous-contact jusqu'à 70-170 °C et sont amenés dans le système d'absorption pour l'absorption du formaldéhyde avec de l'eau. Dans les colonnes d'absorption, par réglage de la quantité d'eau d'arrosage, on obtient une solution aqueuse de formaldéhyde ayant une teneur imposée en substance principale.

Pour obtenir l'acétone et la méthyléthylcétone, le gaz

12

de contact sortant du réacteur est refroidi jusqu'à une température au plus de 20 °C, puis il est admis dans la colonne de rectification.

On prépare le catalyseur de la manière suivante.

5 Dans une solution aqueuse de nitrate d'argent à une concentration de 40 à 45 % en poids, on introduit une quantité appropriée de granules d'aluminosilicate amorphe ayant une teneur en Al_2O_3 de 9,5 - 13,3 % en poids et en SiO_2 de 86,7 - 90,5 % en poids. On effectue l'imprégnation de l'aluminosilicate par une solution de nitrate d'argent à une température de 50 - 60 °C pendant les premières 10-15 minutes puis on chauffe la masse à une température de 100 - 120 °C, on évapore entièrement et on présèche jusqu'à l'état sec, pulvérulent.

15 Le catalyseur obtenu présente les caractéristiques physiques et chimiques suivantes :

1/ teneur en argent	30-40 % en poids,
2/ teneur en support	60-70 % en poids,
3/ composition du support,	
20 en % en poids :	
3.1. teneur en alumine	9,5-13,3 %
3.2. teneur en oxyde de silicium sous forme de cristobalite	86,7-90,5
25 4/ dimension des granules	- 2-5 mm
5/ densité de remplissage	- 1,2-1,9 kg/l,
6/ surface spécifique	1,0-2,0 m^2/g
7/ résistance mécanique à l'écrasement	10-30 kg/granule

30 Les échantillons des aluminosilicates de départ et des catalyseurs préparés à partir de ceux-ci sont soumis à une analyse de phases aux rayons X dans un diffractomètre du type YPC-50 IM avec une anticathode en cuivre, à une tension sur le tube de 35 kV et à une intensité de courant de 10 mA. La 35 présence dans le diffractogramme des lignes caractéristiques

avec les espaces interréticulaires de 2,36 ; 2,05 ; 1,45 ; 1,23 etc. Å indique que l'argent, dans la composition du catalyseur, existe sous forme de métal. Si les aluminosilicates de départ sont radiographiquement amorphes, ils passent en 5 structure radiocristalline après l'application de l'argent sur les aluminosilicates et leur calcination. On observe alors la croissance des cristaux de l'oxyde de silicium avec formation de cristobalite, ce qui est confirmé par l'apparition sur le diffractogramme de ses lignes caractéristiques avec 10 les espaces interréticulaires : 4,14 ; 2,52 ; 1,64 ; 1,07 ; 1,04 etc. Å.

Compte tenu de ce qui précède, ce catalyseur se distingue des catalyseurs connus par sa composition chimique et par la structure des cristaux du support.

15 Le procédé suivant l'invention, par comparaison avec les procédés connus, permet :

- d'augmenter le rendement en produit visé calculé par rapport à l'alcool introduit et converti ainsi que le taux de conversion de ce dernier ;

20 - d'augmenter la productivité de l'installation et de réduire la consommation spécifique de matière première par unité de produits finis ;

- d'améliorer la qualité des produits finis quant à la teneur en acides sans utilisation d'installation pour la purification par échange d'ions ;

- de réduire le temps de sortie des installations au régime technologique normal et de diminuer le rendement en produit non traité lors de la mise en marche ;

30 - d'accroître la durée de fonctionnement stable des installations et, respectivement, la durée de service du catalyseur ; ainsi que de diminuer la consommation spécifique du catalyseur et, respectivement, de l'argent par unité de produit fini obtenu.

Les avantages indiqués du procédé de l'invention réduisent 35 les dépenses matérielles pour la production et assurent

l'obtention de composés carbonylés à bas prix de revient et à un haut degré de pureté.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre de 5 plusieurs exemples concrets de mise en oeuvre.

EXEMPLE 1

Pour préparer le catalyseur, on charge dans une boîte de porcelaine 47,3 g de nitrate d'argent, on verse 70 ml d'eau chauffée à la température de 60 °C et on dissout sous 10 agitation. On charge dans la solution obtenue 70 g de granules d'un aluminosilicate contenant 9,5 % en poids de Al_2O_3 et 90,5 % en poids de SiO_2 . L'imprégnation se réalise pendant les 10 à 15 premières minutes sans chauffage, puis on réchauffe la masse jusqu'à l'ébullition de la solution, on évapore 15 entièrement sous agitation et on présèche jusqu'à l'état sec, pulvérulent.

Le catalyseur obtenu est de l'argent (30 % en poids) déposé sur un support ayant une structure cristalline, contenant 9,5 % en poids de Al_2O_3 et 90,5 % en poids de SiO_2 sous 20 forme de cristobalite. On charge le catalyseur obtenu dans un réacteur du type courant. On fait démarrer le chauffage du réacteur et après avoir atteint la température de 320° sur la couche du catalyseur on commence l'introduction d'un mélange méthanol-vapeur d'eau/air à la température de 120 °C , à 25 une vitesse volumétrique d'introduction de 15 000 h^{-1} calculée en alcool. Le rapport molaire entre l'oxygène et le méthanol dans le mélange alcool-air est de 0,35:1,0 respectivement, et la concentration en méthanol du mélange alcool-eau introduit est de 70 % en poids. On maintient la température dans la zone de réaction à 640 °C. On refroidit les gaz de contact (CH_2O , CH_3OH , HCOOH , CO_2 , O_2 , H_2 , CH_4 et N_2) sortant du réacteur, dans un réfrigérant de sous-contact jusqu'à la température de 100 °C et on les dirige vers le système d'absorption pour absorber le formaldéhyde par de l'eau.

35 La conversion du méthanol atteint 85 % mol., le rendement

ment en formaldéhyde sur le méthanol introduit est de 78 % mol., et sur le méthanol converti de 91 % mol.

EXEMPLE 2

Pour préparer le catalyseur, on charge dans une boite
5 de porcelaine 60 g de nitrate d'argent, on verse 85 ml d'eau distillée chauffée à la température de 60 °C et on dissout sous agitation. On charge dans la solution obtenue 58 g de granules d'un aluminosilicate contenant 13,3 % en poids de Al_2O_3 et 86,7 % en poids de SiO_2 .

10 Pendant les premières 10-15 minutes l'imprégnation se réalise sans chauffage, puis la masse est chauffée jusqu'à l'ébullition de la solution, est évaporée entièrement sous agitation et préséchée jusqu'à l'état sec, pulvérulent.

Le catalyseur obtenu se présente sous la forme d'argent,
15 40 % en poids, déposé sur un support ayant une structure cristalline et contenant 13,3 % en poids de Al_2O_3 et 86,7 % en poids de SiO_2 en état de cristobalite.

Le catalyseur obtenu est chargé dans un réacteur du type courant. On fait démarrer le chauffage du réacteur et après
20 avoir atteint la température de 250 °C sur la couche de catalyseur on commence à introduire un mélange méthanol-vapeur d'eau-air à une température de 150 °C et à une vitesse volumétrique d'introduction, calculée sur l'alcool, de 18 000 h^{-1} . Le rapport molaire entre l'oxygène et le méthanol dans le mélange alcool-air est de 0,35:1,0 et la concentration en méthanol du mélange alcool-air introduit est de 70 % en poids. On maintient la température à 660° dans la zone de réaction. Les gaz de contact sortant du réacteur sont refroidis dans un réfrigérant de sous-contact jusqu'à la température de 100 °C
25 et sont dirigés vers le système d'absorption pour l'absorption du formaldéhyde par de l'eau.

30 La conversion du méthanol atteint 92 % mol., le rendement en formaldéhyde sur le méthanol introduit est de 90 % mol. et sur le méthanol converti de 96 % mol.

EXEMPLE 3

- Pour préparer le catalyseur, on charge dans une boite de porcelaine 30 kg de nitrate d'argent, on verse 40 l d'eau chauffée à une température de 50-60 °C et on dissout sous agitation. Dans la solution obtenue, on charge 34 kg de granules d'un aluminosilicate contenant 11 % en poids de Al_2O_3 et 88,7 % en poids de SiO_2 . Le processus d'imprégnation du support avec la solution de nitrate d'argent est réalisé selon le mode opératoire décrit à l'exemple 1.
- La catalyseur obtenu se présente sous la forme de 35 % en poids d'argent déposé sur un support ayant une structure cristalline et contenant 11 % en poids de Al_2O_3 et 88,7 % en poids de SiO_2 .

On conduit le processus de déshydrogénéation oxydante du méthanol en formaldéhyde dans une installation industrielle ayant une puissance de 30 mille tonnes de formol au méthanol par an, sans installations de rectification et de purification échangeuse d'ions. Dans un appareil de mise en contact on charge le catalyseur obtenu plus haut. On conduit le processus à une température de 560-860 °C dans la zone de réaction et une vitesse volumique d'introduction du méthanol en phase gazeuse de $12\ 000\ \text{h}^{-1}$. La concentration en méthanol du mélange alcool-eau introduit est de 70 - 82 % en poids et la température des gaz de contact à la sortie du réfrigérant de sous-contact est de 120 °C.

Le formol prélevé à partir de l'alambic de la colonne d'absorption présente les caractéristiques qualitatives suivantes, en % en poids :

	teneur en CH_2O	36,5 - 44,5
30	teneur en CH_3OH	4 - 8
	teneur en HCOOH	0,005 - 0,015

Les gaz d'absorption présentent la composition suivante (% vol.) :

- CO_2 2,8-3,8 ; O_2 jusqu'à 0,6 ; CO 0,5-1,5 ; H_2 19,5-23,5 ;
35 CH_4 jusqu'à 0,5 ; le reste en N_2 .

La conversion du méthanol atteint 85 - 93 % en poids, le rendement en formaldéhyde sur le méthanol introduit est de 78 - 86 % en poids et sur le méthanol converti de 91 - 94% en poids.

5 La durée de service du catalyseur est de 600 - 900 jours. Lors de la carbonisation pour des raisons techniques, le catalyseur est facilement soumis à une réactivation oxydante et peut être utilisé de nouveau. La consommation de catalyseur par tonne de formol est de 3,5-4,5 g et de l'argent de 1,2 - 1,5 g/t. La consommation de méthanol par tonne de formol élaboré ayant les caractéristiques qualitatives indiquées est de 515 - 530 kg.

EXEMPLE 4

Contrairement à l'exemple 1, on conduit le processus 15 dans une installation ayant une puissance de 60 mille tonnes de formol sans méthanol par an, sans installation de purification échangeuse d'ions. Le schéma technologique de l'installation incorpore un sous-ensemble de rectification du méthanol et de concentration du formol par évaporation. Le méthanol extrait par distillation dans la colonne de rectification est renvoyé dans le processus. On conduit le processus à une température de 640-660 °C et une vitesse volumique d'introduction du méthanol en phase vapeur de 25 000 h⁻¹. La concentration en méthanol du mélange alcool-eau introduit est de 20 25 75 - 90 % en poids.

Le formal à la sortie de l'alambic de la colonne d'absorption présente les caractéristiques suivantes, en % en poids :

	teneur en CH ₂ O	37 - 44,
30	teneur en CH ₃ OH	7 - 15
	teneur en HCOOH	0,008-0,02.

Les gaz d'absorption ont la composition suivante (en % en vol.) : CO₂ 2,8-4,0, CO 0,4-1,5 ; O₂ jusqu'à 0,8 ; H₂ 18,5-24 ; CH₄ jusqu'à 0,4 ; le reste en N₂.

Le formol à la sortie de la colonne de rectification du méthanol et de concentration du formol brut présente les caractéristiques suivantes, en % en poids :

	teneur en CH ₂ O	50 - 53 ,
5	teneur en CH ₃ OH	jusqu'à 1,0,
	teneur en HCOOH	0,02 - 0,04.

La conversion du méthanol atteint 70 - 78 % en poids. Le rendement en formaldéhyde sur le méthanol introduit est de 66 - 70 % en poids, et sur le méthanol converti de 90 - 10 94 % en poids.

La durée de service du catalyseur est de 600 - 900 jours. Le catalyseur épuisé peut être soumis à une régénération oxydante et utilisé de nouveau dans le processus. La consommation de catalyseur par tonne de formol est de 3,5- 15 4,5 g et de l'argent de 1,2-1,5 g/t. La consommation du méthanol par tonne de formol sans méthanol élaboré ayant les caractéristiques qualitatives indiquées est de 450-480 kg.

EXEMPLE 5

Le catalyseur utilisable pour la préparation d'acétal- 20 déhyde à partir d'éthanol est préparé selon le mode opératoire décrit à l'exemple 2. Le catalyseur se présente sous la forme d'argent pris à raison de 40 % en poids, déposé sur un support ayant une structure cristalline contenant 13,3 % en poids de Al₂O₃ et 86,7 % en poids de SiO₂ sous forme de cris- 25 tobalite. On charge le catalyseur obtenu dans un réacteur du type courant. On fait démarrer le chauffage du réacteur et après avoir atteint la température de 250 °C sur la couche du catalyseur, on commence l'introduction d'un mélange éthanol-vapeur d'eau-air à une température de 120 °C et une vitesse 30 volumique de l'introduction d'alcool de 9 000 h⁻¹. Le rapport molaire entre l'oxygène et l'éthanol dans le mélange alcool-air est de 0,5 : 1,0 respectivement, et la concentration en éthanol du mélange alcool-eau introduit est de 70 % en poids.

On maintient la température à 640 °C dans la zone de 35 réaction. Les gaz de contact sortant du réacteur sont refroi-

dis jusqu'à 100 °C dans un réfrigérant, puis sont condensés, l'acétaldéhyde étant isolé.

La conversion de l'éthanol est de 94 % mol, le rendement en acétaldéhyde sur l'éthanol introduit est de 88 % mol., et sur l'éthanol converti de 94 % mol.

EXEMPLE 6

Le catalyseur utilisable pour la préparation de l'acétone à partir d'isopropanol est préparé d'une façon tout à fait analogue à celle décrite dans l'exemple 1.

Le catalyseur se présente sous la forme d'argent pris à raison de 30 % en poids, déposé sur un support ayant une structure cristalline contenant 9,5 % en poids de Al_2O_3 et 90,5 % en poids de SiO_2 à l'état de cristobalite.

On charge le catalyseur obtenu dans un réacteur du type courant. On fait démarrer le chauffage du réacteur et après avoir atteint la température de 250 °C sur la couche du catalyseur, on commence l'introduction d'un mélange isopropanol-vapeur d'eau-air à une température de 120° et une vitesse volumique d'introduction en phase gazeuse de 6000h^{-1} calculée sur l'alcool. Le rapport molaire oxygène/isopropanol du mélange alcool-air est de 0,5:1,0 et la concentration en isopropanol du mélange alcool-eau introduit est de 70 % en poids. On conduit le processus à une température de 540 °C dans la zone de réaction. On refroidit les gaz de contact sortant du réacteur jusqu'à 100 °C dans un réfrigérant, puis on condense et on recueille l'acétone.

La conversion de l'isopropanol est de 88 % mol, le rendement en acétone sur l'isopropanol introduit est de 82 %, et sur l'isopropanol converti de 92 % mol.

EXEMPLE 7

On prépare le catalyseur utilisable pour la préparation de l'acétone à partir d'isopropanol selon le mode opératoire décrit à l'exemple 2.

Le catalyseur se présente sous la forme d'argent pris à raison de 40 % mol., déposé sur un support ayant une struc-

ture cristalline contenant 13,3 % en poids de Al_2O_3 et 86,7 % en poids de SiO_2 à l'état de cristobalite.

On charge le catalyseur obtenu dans un réacteur du type courant. On fait démarrer le chauffage du réacteur et après 5 avoir atteint la température de 320 ° sur la couche du catalyseur, on commence l'introduction d'un mélange isopropanol-vapeur d'eau-air à une température de 100 °C et une vitesse volumique de l'introduction de $6\ 500\ \text{h}^{-1}$ calculée sur l'alcool. Le rapport molaire oxygène isopropanol du mélange alcool 10 -air est de 0,5 : 1 respectivement, et la concentration en isopropanol du mélange alcool-eau introduit est de 70 % en poids.

On maintient la température dans la zone de réaction à 560 °C. Les gaz de contact sortant du réacteur sont refroidis 15 dans un réfrigérant jusqu'à 100 °C, puis sont condensés, l'acétone étant isolée.

La conversion de l'isopropanol est de 92 % mol, le rendement en acétone sur l'isopropanol introduit est de 88 % mol., et sur l'isopropanol converti de 95 % mol.

20 EXEMPLE 8

En opérant selon le procédé décrit dans l'exemple 1, on prépare le catalyseur utilisable pour la préparation de la méthyléthylcétone à partir de butanol secondaire.

Le catalyseur se présente sous la forme d'argent, pris 25 à raison de 30 % en poids, déposé sur un support ayant une structure cristalline contenant 9,5 % en poids de Al_2O_3 et 90,5 % en poids de SiO_2 à l'état de cristobalite.

On charge le catalyseur dans un réacteur du type courant. On fait démarrer l'échauffement du réacteur et après 30 avoir atteint la température de 250 °C sur la couche du catalyseur, on commence l'introduction d'un mélange d'alcool butylique secondaire, de vapeur d'eau et d'air à une température de 120 °C, à une vitesse volumique de l'introduction de $5\ 200\ \text{h}^{-1}$ calculée sur l'alcool. Le rapport molaire oxygène 35 alcool butylique secondaire du mélange alcool-air est de 0,5:1

respectivement, et la concentration en alcool butylique secondaire du mélange alcool-eau introduit est de 74 % en poids.

On maintient la température dans la zone de réaction à 540 °C. On refroidit les gaz de contact sortant du réacteur 5 dans un réfrigérant jusqu'à 100 °C, puis on condense et on isole la méthyléthylcétone.

La conversion du butanol secondaire est de 86 % mol., le rendement en méthyléthylcétone sur le butanol secondaire introduit est de 79 % mol., et sur l'alcool converti de 10 92 % mol.

EXEMPLE 9

Selon le mode opératoire décrit à l'exemple 2, on prépare le catalyseur utilisable pour la préparation de la méthyléthylcétone à partir de butanol secondaire.

15 Le catalyseur se présente sous la forme d'argent pris à raison de 40 % en poids, déposé sur un support ayant une structure cristalline contenant 13,3 % en poids de Al_2O_3 et 86,7 % en poids de SiO_2 à l'état de cristobalite.

On charge le catalyseur obtenu dans un réacteur du type courant. On fait démarrer l'échauffement du réacteur et 20 après avoir atteint la température de 320 °C sur la couche du catalyseur, on commence l'introduction du mélange de butanol secondaire, de vapeur d'eau et d'air à température de 100 °C, à une vitesse volumique de l'introduction de 560 h^{-1} calculée 25 sur l'alcool. Le rapport molaire oxygène butanol du mélange alcool-air est de 0,5:1 respectivement, et la concentration en butanol du mélange alcool-eau introduit est de 74 % en poids.

On maintient la température dans la zone de réaction à 30 560 °C. On refroidit les gaz de contact sortant du réacteur dans un réfrigérant jusqu'à 100 °C, puis on condense et on isole la méthyléthylcétone.

La conversion du butanol secondaire est de 90 % mol., le rendement en méthyléthylcétone sur le butanol secondaire 35 introduit est de 85 % mol. et sur le butanol secondaire converti de 95 % mol.

REVENDEICATIONS

1 - Procédé de préparation de composés carbonylés par déshydrogénéation oxydante d'alcools en C₁-C₄ en phase vapeur à une température de 500 - 700 °C, en présence d'un catalyseur, caractérisé en ce que, à titre de catalyseur, on utilise de l'argent déposé sur un support ayant une structure cristalline contenant de l'oxyde d'aluminium et de l'oxyde de silicium sous la forme de cristobalite.

5 2 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise un catalyseur contenant de l'argent métallique à raison de 30 - 40 % du poids du catalyseur.

10 3 - Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce qu'on utilise un catalyseur dont le support renferme de l'oxyde d'aluminium et de l'oxyde de silicium sous forme de cristobalite avec les proportions suivantes des composants, 15 en % en poids :

oxyde d'aluminium	9,5-13,3
oxyde de silicium sous forme de cristobalite	86,7-90,5