

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 82 09099

⑭ Procédé catalytique de production d'alcools par hydrogénolyse d'esters d'acides carboxyliques.

⑮ Classification internationale (Int. Cl.³). C 07 C 29/136.

⑯ Date de dépôt..... 24 mai 1982.

⑰ ⑱ ⑲ Priorité revendiquée :

⑳ Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 47 du 25-11-1983.

㉑ Déposant : INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE. — FR.

㉒ Invention de : Christine Travers, Chan Trinh Dinh, Roger Snappe et Jean-Paul Bournonville.

㉓ Titulaire :

㉔ Mandataire :

L'invention concerne un procédé catalytique de production d'alcools par hydrogénolyse d'esters d'acides carboxyliques.

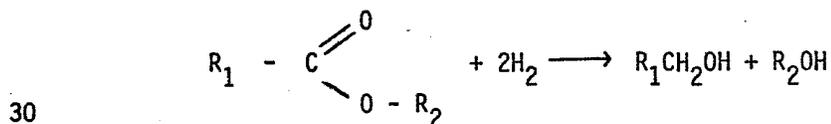
La production d'alcools, et en particulier d'alcools gras, présente un intérêt considérable pour l'industrie.

L'hydrogénolyse catalytique des esters d'acides carboxyliques représente une voie intéressante de production de ces alcools mais elle s'est trouvée freinée jusqu'à présent par les inconvénients des catalyseurs connus :

- les catalyseurs à base d'oxydes mixtes de cuivre et de chrome, dopés ou non, nécessitent de travailler sous pression élevée, dans la quasi totalité des cas supérieure à 200 atmosphères, et à une température comprise entre 250 et 350°C,

- les catalyseurs à base de métaux de transition déposés sur un support obligent à travailler à une température moins élevée, inférieure à 250°C et de préférence à 200°C, pour limiter la dégradation de l'alcool formé en hydrocarbures; ce qui impose des pressions opératoires supérieures à 100 bars pour obtenir de bonnes sélectivités à un niveau de conversion acceptable.

Il a été découvert, de façon surprenante, qu'il est possible de réaliser l'hydrogénation d'un ester en alcool selon le schéma suivant :



où R_1 = radical hydrocarbyl, saturé ou insaturé, de 1-20 atomes de carbone et R_2 = alkyl de 1-10 atomes de carbone, de préférence méthyl ou éthyl. On opère de préférence

dans un réacteur continu ou discontinu sous une pression totale comprise entre 10 et 100 bars et de préférence entre 30 et 80 bars, bien que l'on puisse opérer sans inconvénient, par exemple, jusqu'à 300 bars, à une température comprise entre 180 et 330°C et de préférence entre
5 200 et 280°C et avec un rapport molaire hydrogène sur ester compris entre 2 et 10 et plus avantageusement entre 2 et 5, en présence d'un catalyseur métallique supporté renfermant les éléments suivants : le rhodium dont le pourcentage pondéral est choisi entre 0,1 et 5 % et de préférence entre 0,5 et 2 % et au moins un élément choisi dans le
10 groupe constitué par le germanium, l'étain et le plomb et dont le pourcentage pondéral est compris entre 0,1 et 10 % et plus particulièrement entre 2 et 5 %. On peut avantageusement utiliser à la fois deux des métaux ci-dessus ou même ces trois métaux ; le support peut être choisi dans le groupe constitué par la silice, les différents types d'alumine,
15 les silices alumines, le charbon et de préférence dans le groupe constitué par les différents types d'alumine. L'utilisation de support d'alumine contenant de 1 à 5 % d'alcalin (Na, K) ou d'alcalino-terreux (Mg, Ca, Ba) peut également être envisagée.

20 Le catalyseur peut être préparé par différentes procédures d'imprégnation du support et l'invention n'est pas limitée à une procédure déterminée. L'opération d'imprégnation consiste, par exemple, à mettre en contact le support préformé et une solution aqueuse ou organique d'un composé du métal ou des métaux choisi(s), le volume de so-
25 lution étant en excès par rapport au volume de rétention du support ou égal à ce volume. On peut introduire le rhodium et le métal additionnel simultanément ou successivement. Après avoir laissé le contact entre le support et la solution pendant plusieurs heures, le support imprégné est filtré, lavé à l'eau distillée, séché et calciné sous air
30 entre 110 et 600°C et de préférence entre 110 et 500°C. Avant utilisation, on réduit le catalyseur sous hydrogène entre 200 et 600°C et de préférence entre 300 et 500°C, cette réduction pouvant être effectuée aussitôt après la calcination, ou plus tard, chez l'utilisateur.

L'élément choisi dans le groupe constitué par l'étain, le germanium et le plomb peut être introduit, sur le support préimprégné par le métal noble et éventuellement calciné ou calciné et réduit, en solution aqueuse ou en solution hydrocarbonée selon la nature
5 du précurseur utilisé.

Une autre méthode consiste à malaxer la poudre humide de support avec les précurseurs du catalyseur et à mettre ensuite en forme et sécher.
10

Les exemples de précurseurs métalliques utilisables dans la préparation du catalyseur sont les suivants :

Pour le rhodium, on peut employer des composés tels que les chlorures, nitrates ou sels d'acides organiques solubles dans le solvant d'imprégnation, par exemple le chlorure de rhodium, le nitrate de rhodium, les sels solubles d'acides organiques comme l'acétate de rhodium, mais également les chlorure ou nitrate de rhodium hexamine. On peut encore utiliser des composés organométalliques de
15 rhodium en solution dans un hydrocarbure, par exemple dans un hydrocarbure paraffinique saturé dont la chaîne hydrocarbonée contient de 6 à 12 atomes de carbone, dans un hydrocarbure naphthénique qui contient de 6 à 12 atomes de carbone ou dans un hydrocarbure aromatique contenant de 6 à 11 atomes de carbone ; on utilisera de préférence l'acétylacétonate de rhodium.
20
25

L'élément choisi dans le groupe constitué de l'étain, du germanium et du plomb peut être introduit par l'intermédiaire de composés tels que les chlorures, les bromures et le nitrate d'étain, les halogénures, nitrate, acétate et carbonate de plomb, le chlorure et l'oxalate de germanium en solution aqueuse et des alkyls ou des arylmétaux
30

d'étain, de germanium et de plomb tels que par exemple : le tétrabutyl-étain, le tétraméthyl-étain, le tétrapropyl-germanium, le tétraéthyl-plomb, le diphényl-étain, le diphényl-germanium, le tétraphényl-plomb en solution hydrocarbonée.

5

Le support peut être de nature variée, comme déjà mentionné plus haut. Un support particulièrement adapté possède des caractéristiques spécifiques telles qu'une surface spécifique, déterminée par la méthode B.E.T., comprise entre 10 et 500 mètres carrés par gramme et de préférence comprise entre 50 et 500 mètres carrés par gramme
10 et un volume poreux total compris entre 20 et 130 cm³ pour 100 grammes de support et de préférence compris entre 50 et 110 cm³ pour 100 grammes de support.

15

Une fois les deux métaux fixés sur le support, le catalyseur subit avantageusement un traitement d'activation sous hydrogène à haute température, par exemple 300-500°C, afin d'obtenir une phase métallique active. La procédure de ce traitement sous hydrogène consiste par exemple en une montée lente de la température sous courant d'hydrogène jusqu'à la température maximale de réduction, comprise par exemple entre 300 et 500°C et de préférence entre 350 et 450°C, suivie d'un maintien pendant 1 à 6 heures à cette température.
20

Les exemples suivants, non limitatifs, illustrent l'invention.

25

EXEMPLE 1.

La préparation du catalyseur se fait en deux étapes :

30

- fixation du rhodium par imprégnation de trichlorure de rhodium en solution aqueuse sur une alumine dont la surface spécifique est égale à 200 m² par gramme et le volume poreux total est égal à 60 cm³ pour 100 grammes, suivie d'une filtration, d'un séchage à 110°C,

d'une calcination sous air à 450°C et d'une réduction sous hydrogène à 450°C,

5 - fixation de l'étain sur le support préimprégné par le rhodium, calciné et réduit, sous forme de tétraéthyl-étain en solution dans le normal-heptane. Après avoir laissé en contact pendant 4 heures le catalyseur et la solution de tétraéthylétain au reflux de l'heptane, le catalyseur est lavé par l'heptane puis séché.

10 Le catalyseur est ensuite chargé dans un réacteur tubulaire puis réduit pendant 4 heures à 300°C sous courant d'hydrogène.

Les conditions opératoires pour l'hydrogénolyse de l'acétate d'éthyle sont les suivantes :

15

- pression : 50 bars
- VVH : 4 l/l de catalyseur/h
- rapport molaire H₂/Ester : 5.

20

Dans cette première série d'essais on a fait varier la teneur en étain des catalyseurs en partant d'un catalyseur de base contenant 1 % en poids de rhodium. La température de travail a été fixée à 250°C.

25

% Rh (% pds)	Sn (% pds)	Conversion totale (% pds)	Rendement (alcool) (% pds)
1	0	92	2,0
1	0,5	3	2,2
1	0,8	6	5,5
1	1,5	13,6	12,8
1	2,3	25,6	22,1
1	3,2	31,6	30,7

35

TABEAU 1

EXEMPLE 2.

On a comparé, à différentes températures, les propriétés catalytiques, vis-à-vis de l'hydrogénolyse de l'acétate d'éthyle, de deux catalyseurs : l'un à base de 1 % de rhodium sur l'alumine de l'exemple 1, l'autre à base de 1 % de rhodium et 3,2 % d'étain sur le même support d'alumine. Toutes les autres conditions sont identiques à celles de l'exemple 1.

10

Température (°C)	Catalyseur			
	1 % Rh/Al ₂ O ₃		1 % Rh + 3,2 % Sn / Al ₂ O ₃	
	Conversion (% pds)	Rendement (alcool) (% pds)	Conversion (% pds)	Rendement (alcool) (% pds)
200	2,6	1,7	6,6	6,5
220	19,4	6,0	16,0	15,8
250	92	2,0	31,6	30,7
280	100	0	70,7	66,3

15

20

25

TABLEAU 2

Dans tout l'intervalle de température considéré, on observe que le catalyseur bimétallique rhodium-étain déposé sur alumine est incomparablement plus sélectif pour la production d'alcool.

30

EXEMPLE 3.

On se propose de fabriquer de l'éthanol à partir d'acétate d'éthyle dans des conditions identiques à celles adoptées dans l'exemple 1. Le catalyseur est à base de rhodium (1 %) déposé sur l'alumine de l'exemple 1 et d'un deuxième élément du groupe de l'étain du germanium et du plomb.

Le germanium et le plomb sont imprégnés en solution hydrocarbonée (normal-heptane) respectivement sous forme de tétraéthyl-germanium et de tétraéthyl-plomb.

Les catalyseurs, ainsi préparés, sont mis en oeuvre de la même façon que dans l'exemple 1 (T : 250°C, P : 50 bars, VVH = 4, rapport molaire H₂/Ester : 5).

Rh (% pds)	2ème métal (% pds)	Conversion (% pds)	Rendement (alcool) (% pds)
1	0	92	2,0
1	Sn = 3,2	31,6	30,7
1	Ge = 3,1	30,9	30,5
1	Pb = 3,4	31,9	30,6

TABLEAU 3

L'étain peut donc être remplacé par le germanium et le plomb sans altération significative des propriétés catalytiques de la masse active.

EXEMPLE 4.

On prépare, selon la méthode décrite dans l'exemple 1, des catalyseurs à base de rhodium et d'étain sur une silice dont la surface spécifique est égale à 450 m² par gramme et le volume poreux total à 80 cm³ pour 100 grammes. L'hydrogénolyse de l'acétate d'éthyle a été effectuée dans des conditions identiques à celles de l'exemple 1.

Rhodium (% pds)	Etain (% pds)	Conversion (% pds)	Rendement alcool (% pds)	Sélectivité alcool (% pds)
1	0	7	2,2	31,5
1	0,8	8,6	8,4	97,7
1	1,5	17,4	17,0	97,7
1	3,0	11,1	10,7	96,3

TABLEAU 4

On obtient donc des sélectivités de transformation en alcool très élevées, dans tous les cas supérieures à 95 %.

EXEMPLE 5.

On se propose de fabriquer différents alcools à partir de divers esters en présence d'un catalyseur (1 % Rh + 3,2 % Sn sur alumine + 1,5 % K)

et dans des conditions opératoires identiques à celles de l'exemple 1.

Les esters utilisés sont les suivants :

- 5
- acétate de butyle secondaire,
 - acétate d'amyle,
 - acétate d'hexyle,
 - caproate d'éthyle,
 - palmitate de méthyle,
 - 10 - oléate de méthyle.

Les résultats sont groupés dans le tableau 5.

15

Substrat	Alcools obtenus	Conversion (% pds)	Rendement alcool (% pds)
Acétate de butyle secondaire	Ethanol et butanol-2	30,5	29,0
20 Acétate d'isoamyle	Ethanol et alcool isoamylique	33,0	31,5
Acétate d'hexyle	Ethanol et hexanol-1	32,0	30,0
25 Caproate d'éthyle	Décanol-1 et éthanol	35,0	33,1
Palmitate de méthyle	Hexadécanol-1 et méthanol	32	30,5
30 Oléate de méthyle	Octadécanol-1 et méthanol	34	32,8

RENDICATIONS

- 5 1) Procédé de fabrication d'alcools dans lequel un ester d'acide carboxylique est traité par l'hydrogène en présence d'un catalyseur, caractérisé en ce que le catalyseur renferme un support, du rhodium et au moins un second élément choisi dans le groupe constitué de l'étain, du germanium et du plomb.
- 10 2) Procédé selon la revendication 1, dans lequel la teneur en rhodium est de 0,1 à 5 % en poids et la teneur en second élément de 0,1 à 10 % en poids.
- 15 3) Procédé selon la revendication 1, dans lequel la teneur en rhodium est de 0,5 à 2 % en poids et la teneur en second élément de 2 à 5 % en poids.
- 20 4) Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le support présente une surface de 10 à 500 m²/g et un volume poreux de 0,2 à 1,3 cm³/g.
- 25 5) Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le support présente une surface de 50 à 500 m²/g et un volume poreux de 0,5 à 1,1 cm³/g.
- 6) Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel le support est l'alumine.
- 30 7) Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel le support est la silice.

- 8) Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel la pression est de 10 à 100 bars et la température de 180 à 330°C.
- 9) Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel la pression est de 30 à 80 bars et la température de 200 à 280°C.
- 5 10) Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel le rapport molaire hydrogène/ester est de 2 : 1 à 10 : 1.