RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 498 181**
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

A1

# DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21) **N° 81 01018**

(54) **Procédé pour la mise en œuvre de la fabrication d'une cétone par déshydrogénation d'un alcool secondaire.**

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). **C 07 C 49/10; B 01 J 25/02; C 07 C 45/29, 49/08.**

(22) Date de dépôt..... 19 janvier 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 29 du 23-7-1982.

(71) Déposant : INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE, organisme professionnel, résidant en France.

(72) Invention de : Jean-Paul Bournonville, Roger Snappe, Jean Miquel et Germain Martino.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire :

La deshydrogénation de l'isopropanol, du butanol-2 et du cyclohexanol en acétone, méthyléthylcétone et cyclohexanone respectivement, peut être réalisée industriellement en phase vapeur, à une température relativement élevée (300 - 550°C), en présence d'un catalyseur de deshydrogénation. Le catalyseur peut être à base d'un métal lourd appartenant à l'un des groupes I, II, VI, VII et VIII de la classification périodique des éléments, et plus particulièrement le métal peut être le cuivre, le magnésium, le nickel, le zinc, etc... ces métaux étant parfois additionnés d'autres métaux ou de leurs dérivés, tels que l'étain et le plomb, par exemple. La pression opératoire est en général faible et, souvent, diffère peu de la pression atmosphérique.

La nécessité de travailler en phase vapeur à température relativement élevée et à faible pression est la cause principale d'un certain nombre d'inconvénients :

1 - apport important d'énergie calorifique à un niveau thermique élevé.

2 - désactivation du catalyseur par diminution de la surface active qui résulte du grossissement des grains par réagglomération.

3 - désactivation du catalyseur par dépôt de "coke" qui implique une régénération du catalyseur par combustion vers 500°C à l'aide d'un mélange oxygène-azote à 2 % par exemple en oxygène, tous les dix jours dans certains cas.

4 - conversion non totale de l'alcool, qui nécessite un fractionnement des effluents de réaction puis un recyclage de l'alcool non transformé.

5 - existence de réactions parasites diminuant le rendement global et la pureté de l'hydrogène produit. Ces réactions sont par exemple :

-a) la formation de produits de dégradation tels que le méthane et l'oxyde de carbone.

-b) la deshydratation de l'alcool en oléfine ou en cyclooléfine, dont les réactions de condensation avec la cétone formée peuvent conduire à des produits analogues au dia-

cétone alcool et, ultérieurement à l'oxyde de mésityle.

6 - utilisation d'un appareillage peu commode à employer :

- disposition du catalyseur dans des tubes de four où la régulation thermique est délicate
- démontage périodique pour le nettoyage ou le changement de catalyseur.

La mise en oeuvre d'un procédé selon lequel la réaction s'effectue en phase liquide a permis d'éviter la plupart des inconvénients précédemment mentionnés.

Dans l'art antérieur, il a été établi d'une part que l'élimination de l'hydrogène était indispensable pour déplacer l'équilibre dans le sens de la transformation de l'alcool en cétone, thermodynamiquement défavorisée à basse température et d'autre part que l'évacuation de la cétone du milieu réactionnel, au fur et à mesure de sa formation, facilite le maintien d'une vitesse de réaction satisfaisante. La deuxième condition est réalisée en ajoutant au milieu réactionnel certains solvants qui ne réagissent pas sous les conditions opératoires utilisées et permettent de conduire la réaction à une température supérieure à la température d'ébullition de la cétone, à la pression utilisée.

Dans l'art antérieur, on a ainsi choisi des solvants qui possédaient notamment les caractéristiques suivantes :

- avoir un point d'ébullition élevé, supérieur au point d'ébullition de l'alcool à transformer.
- ne subir aucune transformation ni dégradation dans le milieu réactionnel.
- avoir un coefficient d'adsorption sur le catalyseur beaucoup plus faible que celui de l'alcool à transformer.

On peut citer un certain nombre de composés qui pouvaient ainsi être utilisés comme solvants : des hydrocarbures naphténiques lourds tels que le décahydronaphtalène, des hydrocarbures paraffiniques lourds,

des hydrocarbures naphténiques possédant au moins une chaîne paraffinique tels que l'hexadécyldécahydronaphtalène ou des mélanges des hydrocarbures précédents tels qu'on les trouve dans les fractions lourdes pétrolières.

Néanmoins un tel procédé en phase liquide est malgré tout très désavantageux par rapport au procédé classique en phase gazeuse. En effet, dans le procédé en phase liquide, la température réactionnelle dépasse rarement les 150°C et, par conséquent, la conversion est très inférieure à celle obtenue par le procédé en phase gazeuse à 400°C : la conversion est d'environ 25 % pour la fabrication de l'acétone et 10 % environ pour celle de la méthyléthylcétone, ce qui nécessite un recyclage très important de l'alcool non transformé. De plus, même à 150°C, il est impossible d'éviter totalement un entraînement du solvant, ce qui impose un surdimensionnement au niveau du fractionnement. L'existence de réactions parasites d'hydrogénolyse productrices d'hydrocarbures légers tels que le méthane, l'éthane, le propane et le butane ne permet pas , au procédé en phase liquide, d'obtenir une sélectivité de 100 % : la pureté de l'hydrogène produit est de 98 % environ à une température voisine de 150°C. L'élévation de la température qui favorise les réactions d'hydrogénolyse et l'évaporation du solvant ne semble pas être une bonne solution.

Or, il a été découvert, dans la demande de brevet français n° 80/14290 du 26 juin 1980, qu'il est possible d'opérer à une température suffisamment élevée, en phase liquide, à condition d'utiliser des solvants d'un type particulier, moins volatils que ceux employés auparavant et à condition également de mettre en oeuvre des catalyseurs particuliers qui permettent d'obtenir une activité convenable tout en présentant une activité hydrogénolysante limitée.

Le solvant conforme à l'invention de la demande de brevet français n° 80/14290 est constitué essentiellement d'au moins un hydrocarbure paraffinique contenant 12 à 20 atomes de carbone par molécule. De préférence, on utilise un mélange d'hydrocarbures paraffiniques, par exemple toute coupe saturée lourde : il importe que le point d'ébullition initial soit supérieur à 240°C à pression atmosphérique (0,1 MPa). Ce solvant ne doit contenir sensiblement aucun hydrocarbure cyclo paraf-

finique ou cyclooléfinique. D'une façon générale la teneur de ce solvant en hydrocarbures aromatiques ou générateurs d'hydrocarbures aromatiques, dans les conditions opératoires de réaction, doit être inférieure à 300 ppm. De même la teneur en soufre doit rester inférieure à 500 ppm et de préférence à 200 ppm.

Des teneurs en hydrocarbures aromatiques ou générateurs d'hydrocarbures aromatiques et en soufre plus élevées que les spécifications fixées ne nuisent pas à la pureté de l'hydrogène (car elles inhibent également la réaction d'hydrogènolyse) mais provoquent une baisse sensible de la conversion.

La réaction est effectuée sous une pression généralement voisine de la pression atmosphérique, à une température comprise entre environ 170 et 230°C mais de préférence entre 180 et 210°C. L'adoption de ce type de solvant et l'augmentation de la température permettent ainsi d'élever de 20 à 40 % la conversion par rapport à un procédé effectué vers 150°C seulement.

Cependant il est connu que l'élévation de la température se traduit par une augmentation notable de l'hydrogénolyse et, par conséquent, par une diminution de la pureté de l'hydrogène produit. L'utilisation d'un catalyseur correctement choisi va permettre de pallier à ces inconvénients et d'assurer l'obtention d'une pureté molaire d'hydrogène de 97,5 % à 98 %, comme il apparait dans la demande de brevet français n° 80/14.290.

Dans l'art antérieur, il a été précisé que le catalyseur est de type Nickel de Raney : c'est à dire qu'il contient du nickel de Raney ou tout autre composé équivalent au nickel de Raney où le nickel serait remplacé, au moins en partie, par un métal deshydrogénant traditionnel appartenant généralement au groupe VIII de la classification périodique des éléments, par exemple le cobalt : l'ajout d'au moins un métal additionnel des groupes I B et IV A et de préférence le cuivre, l'argent, l'or et l'étain provoque une diminution sensible de la réaction parasite d'hydrogénolyse.

L'introduction d'au moins un métal additionnel peut être réalisée soit au moment de la préparation de l'alliage de type Raney

soit par addition directe à l'alliage de type nickel de Raney déjà préparé et en suspension dans un liquide, d'un composé du métal choisi soluble dans la phase liquide contenant la masse de type nickel de Raney.

Il a été maintenant découvert, et ceci fait l'objet de la présente invention, qu'il était plus avantageux d'introduire le ou les dits métaux additionnels non pas comme indiqué ci-dessus mais par une autre méthode consistant à le ou les injecter en solution dans la zone de réaction, à la température réactionnelle, le catalyseur, en suspension dans le solvant de réaction, du type nickel de Raney ayant été préalablement introduit dans la zone de réaction. Une méthode d'introduction du ou des métaux additionnels consiste à introduire le ou les composés de ces métaux en solution dans le solvant de réaction en quantité suffisante pour obtenir la teneur souhaitée en métal additionnel. Ensuite commence l'introduction de la charge, c'est-à-dire de l'alcool secondaire. Une autre méthode, généralement préférée, consiste à introduire le ou les métaux additionnels en solution dans l'alcool secondaire ou dans une partie de celui-ci jusqu'à obtention de la teneur désirée en métal additionnel.

La méthode selon l'invention permet d'utiliser, à titre de métal additionnel, non seulement des métaux des groupes I B et IV A comme le cuivre, l'argent, l'or, l'étain, le germanium et le plomb mais également d'autres métaux additionnels notamment ceux des groupes II B, et III A de la classification périodique des éléments, par exemple le zinc, le cadmium et l'indium.

L'addition du métal additionnel se fait donc par injection dans le milieu réactionnel d'une solution d'au moins un composé d'un métal que l'on appellera arbitrairement composé organométallique dudit métal additionnel. Il convient donc

-a) que la solubilité du ou des composés organométalliques utilisés dans le milieu réactionnel et/ou le solvant utilisé soit suffisante pour pouvoir ajouter la quantité de métal additionnel nécessaire à

l'obtention d'une conversion et d'une pureté d'hydrogène élevées.
-b) que la réactivité de ces composés organométalliques avec l'alcool à deshydrogéner soit sensiblement nulle.

Le ou les composés organométalliques utilisés ainsi pour la préparation du catalyseur sont choisis de préférence dans le groupe constitué par :

-a) des alkylmétaux des métaux des groupes I B, II B, III A et IV A, dont le radical alkyle a une structure paraffinique ou cycloparaffinique et comprend de 1 à 10 atomes de carbone mais de préférence de 3 à 6 atomes de carbone par molécule. On citera à titre d'exemples : le diéthylcadmium, le dibutylcadmium, le diméthylcadmium, le diéthylzinc, le dibutylzinc, le triméthylindium, le tétrapropylgermamium, le tétrabutylgermamium, le tétrabutylétain, le diméthyléthylpropylétain, le diméthyldiéthylétain, le tétraméthylplomb, le tétraéthylplomb, l'éthylargent.
-b) les arylmétaux des métaux des groupes I B, II B, III A et IV A. On citera à titre d'exemple : le diphénylétain, le diphénylgermamium, le triphenylbenzylplomb, le tétraphénylplomb, le diphénylzinc, le triphénylindium.
-c) les alkylaryl métaux ou aryl alkyl métaux des groupes I B, II B, III A et IV A où le radical alkyl est défini comme en (a). On citera à titre d'exemple : le diéthyldiphénylétain, le diéthyldiphénylgermamium, le diéthylphénylindium, le méthylphénylzinc, le tétrabenzylétain et le tétrabenzylgermanium.

-d) les acétylacétonates des métaux des groupes I B, II B, III A, IV A. On citera à titre d'exemples : l'acétylacétonaté de cuivre, l'acétylacétonate de cadmium, l'acétylacétonate de zinc, l'acétylacétonate d'indium.
-e) les sels métalliques des métaux des groupes I B,

II B, III A et IV A et des acides organiques dont la chaîne hydrocarbonée contient de 1 à 6 atomes de carbone et plus particulièrement de 1 à 4 atomes de carbone par molécule. On citera à titre d'exemples : l'acétate, le formiate et le butyrate de cuivre, l'acétate d'argent, l'acétate de zinc, l'acétate d'étain, l'acétate de plomb, l'acétate d'or, composés solubles dans l'alcool utilisé aux concentrations utilisées.

La quantité de métal à ajouter est comprise en général entre 0,1 % et 10 % en poids (exprimée en élément métal), de préférence entre 0,3 et 5 % et plus particulièrement entre 0,5 et 4 %, en poids par rapport à la masse de nickel type Raney utilisée. En conséquence l'addition, dans le milieu réactionnel, au début de la réaction, du composé ou des composés organométalliques des métaux additionnels, se poursuivra jusqu'à ce que la teneur choisie ait été obtenue. La réaction proprement dite est effectuée de préférence entre 195°C et 210°C.

Un des avantages de l'injection du composé organométallique en solution dans le solvant et/ou dans la charge d'alcool par rapport à l'utilisation d'un alliage de type Raney additionné d'un métal des groupes I B et IV A, est que généralement, les quantités totales de métal additionnel qu'il est nécessaire de déposer sur les grains de la masse catalytique sont moins élevées que les quantités totales de métal additionnel qu'il convenait d'introduire dans la masse catalytique dans la demande de brevet français No 80/14.290. Cela pourrait être dû, peut-être, à ce que l'action du métal additionnel se situerait directement au niveau de la surface catalytique. Ainsi, tout le métal additionnel ajouté participerait à l'amélioration des performances du catalyseur, alors que dans le cas de l'addition, à l'alliage du type Raney, du métal additionnel conformément aux techniques de la demande de brevet français 80/14.290, seule une fraction de ce métal additionnel interviendrait au niveau de la surface catalytique active, l'autre partie restant sous forme alliée avec le nickel dans la masse des grains de catalyseur.

Il est souvent préférable, dans la présente invention, d'opérer en présence d'hydrogène lors de l'ajout du métal additionnel en raison de la formation de sous produits qui résultent :

a) de la réaction des composés organométalliques avec le nickel de Raney puis b) de leur décomposition ultérieure. L'hydrogène présent permet ainsi de libérer des radicaux hydrocarbonés qui, après recombinaison avec l'hydrogène présent, conduisent, entre autres, à des hydrocarbures facilement éliminés par distillation dans les conditions de fonctionnement de l'unité. L'hydrogène, nécessaire à l'élimination des sous-produits, est avantageusement l'hydrogène produit au cours de la deshydrogénation de l'alcool secondaire. Cela explique pourquoi, de façon préférée, le composé du métal additionnel est introduit en solution dans l'alcool à deshydrogéner.

Néanmoins l'injection du composé organométallique du métal additionnel peut se faire, non pas en solution dans la charge d'alcool à deshydrogéner, mais directement dans le solvant de réaction contenant le catalyseur de type nickel de Raney . Il est avantageux d'injecter en même temps de l'hydrogène en provenance de toute source adéquate, afin d'effectuer la fixation du métal additionnel sur le catalyseur de type nickel de Raney en présence d'hydrogène. L'injection de l'hydrogène peut se faire à un débit compris entre 0,5 et 2 litres par heure et par gramme de catalyseur du type nickel de Raney.

L'utilisation du catalyseur préparé conformément à l'invention, va se traduire par une diminution de l'activité hydrogénolysante et, donc, par une augmentation de la sélectivité (diminution de la quantité de produits de dégradation formés)

Le procédé selon l'invention est applicable à la fabrication de toute cétone dont le point d'ébullition, à pression atmosphérique, est inférieure à la température réactionnelle choisie. L'appareillage utilisé peut être semblable ou identique à celui décrit dans la demande de brevet français N° 80/14290.

Les exemples suivants, non limitatifs, illustrent l'invention : (le pourcentage de métal additionnel sur le catalyseur est déterminé à l'issue de la réaction lorsqu'on récupère le catalyseur utilisé; un prélèvement dans le milieu réactionnel permet de vérifier qu'il n'y a pas de présence détectable de métal additionnel dans le milieu liquide).

Exemple 1

On se propose de fabriquer la méthyléthylcétone à partir de butanol-2 ($d_4^{20}$ = 0,808).

Comme solvant on utilise un solvant défini ci-dessous :

- le solvant est constitué essentiellement d'hydrocarbures paraffiniques normaux possédant 12 à 16 atomes de carbone par molécule; il possède les caractéristiques suivantes :

| | | |
|---|---|---|
| - $d_4^{15}$ | | 0,774 |
| - Distillation | PI | 250°C |
| | 50 % | 270°C |
| | PF | 300°C |
| - hydrocarbures aromatiques | | 150 ppm |
| - soufre total | | 100 ppm |

L'appareillage utilisé est un réacteur de 2 litres de capacité muni d'un système d'agitation efficace, d'un système de régulation et de contrôle de température et d'un système de fractionnement et de séparation.

Les produits obtenus sont mesurés et analysés par chromatographie en phase gazeuse.

Une agitation efficace est indispensable pour mener la réaction en phase liquide et maintenir le catalyseur en suspension dans le milieu réactionnel.

Après stabilisation de la température de la zone de réaction (renfermant du solvant et du nickel de Raney en suspension : l'alliage Raney de départ utilisé ici est formé de 52 % en poids d'aluminium et de 48 % en poids de nickel) à la température de réaction choisie, on injecte une solution contenant l'alcool à deshydrogéner et le composé organométallique dans des proportions adéquates pour obtenir la teneur désirée en métal additionnel.

Dans le tableau I sont portés les résultats obtenus après 5 heures d'injection de butanol-2 pour diverses quantités de tétrabutylétain injectées sous forme de solution à 10 % en volume dans l'alcool secondaire. Le temps zéro est arbitrairement assimilé à la fin de l'injection de la solution alcoolique de tétrabutylétain et correspond au début de l'injection de l'alcool pur. Les conditions opératoires sont les suivantes : température 180°C, pph = 8 kg/kg de catalyseur/heure et pression voisine de la pression atmosphérique. La quantité de nickel de type Raney mise en oeuvre est égale à 10 grammes. Le rendement en cétone par rapport à l'alcool converti est dans tous les cas supérieur à 99,5 %.

Il apparaît que l'addition d'étain provoque une légère baisse de conversion. Cependant cette légère baisse de conversion est compensée par une augmentation notable de la sélectivité, traduite par la pureté molaire de l'hydrogène formé. Mais l'intérêt de l'invention est précisément d'obtenir simultanément, par un choix critique de plusieurs paramètres, une conversion satisfaisante et une pureté convenable de l'hydrogène produit, donc une sélectivité correcte.

Tableau I

| Catalyseur | Conversion molaire (%) | Pureté molaire de l'hydrogène (%) |
|---|---|---|
| Nickel de Raney seul | 44,6 | 90,4 |
| + 0,34 % Sn | 43,4 | 94,1 |
| + 0,68 % Sn | 42,4 | 96,0 |
| + 1,36 % Sn | 41,4 | 97,6 |
| + 2,04 % Sn | 41,2 | 98,5 |
| + 2,72 % Sn | 40,5 | 99,1 |
| + 6,50 % Sn | 31,0 | 98,7 |
| + 10,0 % Sn | 14,0 | 99,0 |

(% Sn par rapport à la masse catalytique)

Exemple 2

On répète l'exemple 1 à différentes températures. Deux catalyseurs sont comparés : le nickel de Raney seul et le nickel de Raney additionné de 2,72 % d'étain conformément à la technique de l'exemple 1. Les résultats sont consignés dans le tableau II.

On note que pour une température critique, ici 200°C, l'action inhibitrice de l'étain se manifeste le plus : il en résulte une amélioration de la sélectivité par diminution de la production d'hydrocarbures légers (méthane, éthane, propane et butane) au profit de la méthyléthylcétone. Le rendement en cétone, dans tous les cas, par rapport à l'alcool converti, est supérieur à 99,5 %.

Tableau II

| Température (°C) | Nickel de Raney | | Nickel de Raney + 2,7 % Sn | |
|---|---|---|---|---|
| | Conversion (%) | Pureté $H_2$ (%) | Conversion (%) | Pureté $H_2$ (%) |
| 160 | 30 | 97 | 28 | 99,7 |
| 180 | 44 | 90,5 | 41 | 99,0 |
| 200 | 57 | 83,3 | 53 | 97,1 |
| 210 | 64 | 79,0 | 59 | 96,0 |

(% Sn par rapport à la masse catalytique)

Exemple 3 :

On répète l'exemple 1 en employant des catalyseurs de type nickel de Raney auxquels on a ajouté un métal additionnel qui est successivement le cuivre, l'argent, l'or, le germamium, le plomb, l'indium et le zinc. Les résultats sont rassemblés dans le tableau III. L'addition de composés organométalliques permet donc de conserver une activité élevée et d'améliorer la sélectivité. (Dans le cas de l'emploi des acétates d'argent et d'or, insolubles dans le solvant, on a introduit ces acétates en solution dans l'alcool utilisé). Le rendement en cétone, dans tous les cas, par rapport à l'alcool converti, est supérieur à 99,5 %.

Tableau III

| Métal additionnel | | | Conversion Molaire (%) | Pureté Hydrogène % |
|---|---|---|---|---|
| Nature | Composé | % poids | | |
| Cuivre | Acetylacétonate | 2,5 | 40,8 | 98,9 |
| Argent | Acétate | 2,5 | 40,2 | 98,7 |
| Or | Acétate | 4,5 | 39,9 | 98,5 |
| Germamium | Tétrabutyl | 1,7 | 40,5 | 99,0 |
| Plomb | Tétraéthyl | 4,7 | 40,0 | 98,9 |
| Zinc | Acétylacétonate | 1,5 | 40,7 | 98,8 |
| Indium | Triméthyl | 2,6 | 41,0 | 98,6 |

(% poids de métal exprimé par rapport à la masse catalytique)

Exemple 4

On opère dans les mêmes conditions que l'exemple 1 à la différence que le composé organométallique est introduit dans la zone de réaction en solution dans le solvant de réaction et que l'on introduit ainsi la quantité voulue de métal additionnel avant de commencer à introduire le butanol-2 (on a ainsi introduit 2,72 % d'étain dans la masse catalytique).

La conversion obtenue est égale à 39,4 % et la pureté molaire de l'hydrogène de 96,7 %. On rappelle que dans l'exemple 1, pour une teneur de 2,72 % en étain dans le catalyseur, on obtenait une conversion de 40,5 % et une pureté molaire de l'hydrogène de 99,1 %.

Ce mode opératoire d'injection de l'additif organométallique conduit donc à une conversion et une pureté d'hydrogène inférieures à celles obtenues après injection du composé organométallique en milieu alcoolique. Cette technique n'est donc interessante que si l'on cherche essentiellement à éviter toute interaction entre l'alcool à deshydrogéner et le composé organométallique.

Exemple 5

On répète l'exemple 1 avec un catalyseur sur lequel, selon la technique de la présente invention, on a déposé 2,50 % en poids d'étain. Mais on opère également, à titre de comparaison, sur deux catalyseurs A et B à base de Nickel de Raney dans lesquels, au moment de la préparation de l'alliage, on avait incorporé respectivement 6,50 % et 2,50 % d'étain en poids.

Le tableau IV donne les résultats obtenus avec les trois catalyseurs testés. On notera qu'avec les catalyseurs A et B préparés non conformément à l'invention, il faut une teneur de 6,5 % en étain pour obtenir une comparaison valable avec le catalyseur préparé selon l'invention qui se contente d'une teneur de 2,5 % seulement en étain. Avec le catalyseur B, non conforme à l'invention, la teneur de 2,5 % en étain est insuffisante pour obtenir une pureté d'hydrogène correcte. Les rendements en cétone, par rapport à l'alcool converti, sont respectivement (avec les catalyseurs A, B et selon l'invention) de 95 %, 98,5 % et 99,5 %.

Tableau IV

| Température (°C) | Catalyseur A (6,5 % Sn) | | Catalyseur B (2,5 % Sn) | | Catalyseur selon la présente invention (2,5 % Sn) | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Conversion (%) | Pureté $H_2$ (%) | Conversion (%) | Pureté $H_2$ (%) | Conversion (%) | Pureté $H_2$ (%) |
| 180 | 42 | 97,9 | 43,2 | 94,1 | 41 | 99,0 |
| 190 | 42,6 | 97,9 | 46,2 | 92,0 | 46,5 | 98,0 |
| 200 | 42,3 | 97,8 | 50,1 | 90,1 | 52,7 | 97,6 |
| 210 | 42,5 | 97,7 | 56,2 | 88,0 | 58,5 | 97,1 |

L'avantage d'employer le catalyseur conforme à l'invention par rapport à un catalyseur préparé à partir de l'alliage préalablement additionné d'étain est plus net à une température, ici, voisine de 200 - 210 °C.

Exemple 6

On se propose de fabriquer de l'acétone dans des conditions opératoires identiques à celles adoptées dans l'exemple 1, si ce n'est que l'on injecte de l'isopropanol à la place du butanol-2. Le catalyseur, à base de nickel de type Raney, contient 2,9 % en poids d'étain selon le processus de l'exemple 1.

La conversion obtenue après 5 heures est égale à 35 % (rendement en cétone : 99,5 %) et la pureté molaire de l'hydrogène produit est supérieure à 99 %. Dans les mêmes conditions, le nickel de Raney seul permet une conversion égale à 38,5 % (rendement en cétone : 97 %) mais à une pureté en hydrogène égale à 90,6 %. L'ajout d'étain rend donc le catalyseur plus sélectif.

REVENDICATIONS

1. - Procédé pour la mise en oeuvre d'une fabrication en phase liquide d'au moins une cétone, fabrication effectuée par deshydrogénation d'au moins un alcool secondaire, à une température comprise entre environ 170 et 230° C dans un solvant essentiellement constitué d'au moins un hydrocarbure paraffinique contenant 12 à 20 atomes de carbone par molécule et en présence d'un catalyseur de type Nickel de Raney, le procédé de mise en oeuvre étant caractérisé en ce que dans la zone réactionnelle, préalablement chauffée à la température réactionnelle et renfermant au moins le catalyseur en suspension dans ledit solvant de réaction, on introduit une solution d'un composé d'un métal, dit additionnel, choisi dans les groupes I B, II B, III A et IV A de la classification périodique des éléments, en quantité suffisante pour que la masse catalytique renferme, en poids, 0,1 à 10 % (exprimée en élément métal) du métal dit additionnel, ladite introduction du composé d'un métal étant soit réalisée et achevée avant le début de l'introduction de l'alcool secondaire, soit -a) réalisée en même temps que le début de l'introduction de l'alcool secondaire dans la zone réactionnelle et -b) poursuivie jusqu'à obtention du poids désiré en métal dans ledit catalyseur.

2. - Procédé selon la revendication 1 dans lequel le composé d'un métal est choisi dans le groupe constitué par :

a) les alkylmétaux des métaux des groupes I B, II B, III A et IV A dont le radical alkyle possède une structure paraffinique ou cycloparaffinique et comporte de 1 à 10 atomes de carbone par molécule.

b) les arylmétaux des métaux des groupes I B, II B, III A et IV A

c) les alkylarylmétaux ou les arylalkylmétaux des métaux des groupes I B, II B, III A et IV A, où le radical alkyle est défini comme au § a) ci-dessus.

d) les acétylacétonates des métaux des groupes I B, II B, III A, et IV A.

et e) les sels métalliques des métaux des groupes IB, II B, III A et IV A et des acides organiques renfermant 1 à 6 atomes de carbone par molécule.

3.- Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 dans lequel ledit composé d'un métal est introduit en solution dans ledit solvant de réaction, avant le début de l'introduction de l'alcool secondaire.

4. - Procédé selon la revendication 3 dans lequel on introduit également, en même temps que le composé d'un métal, de l'hydrogène avec un débit compris entre 0,5 et 2 litres par heure et par gramme du catalyseur du type Nickel de Raney.

5. - Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 dans lequel ladite introduction du composé organométallique est réalisée en même temps que l'on commence à introduire l'alcool secondaire dans la zone réactionnelle, ledit composé organométallique étant introduit en solution dans l'alcool secondaire.

6. - Procédé selon la revendication 5 dans lequel ledit métal additionnel est choisi dans le groupe constitué par le cuivre, l'argent, l'or, l'étain, le germanium, le plomb, le zinc, le cadmium et l'indium.

7. - Procédé selon la revendication 6 dans lequel, à l'issue du traitement de la masse catalytique par un composé d'un métal dit additionnel, la teneur en poids en ledit métal additionnel est comprise entre 0,2 et 6 % par rapport au poids du catalyseur.

8. - Procédé selon la revendication 7, dans lequel la teneur en poids en métal dit additionnel est comprise entre 0,5 et 4 %.

9. - Procédé selon la revendication 8, dans lequel la température de la réaction de déshydrogénation de l'alcool secondaire est comprise entre 195 et 210° C.