

## Préparation des alcools gras par hydrogénation catalytique sous haute pression \*

Par R. J. HAEFELI

De Roll S.A. à Zurich

Ces dernières années, les alcools gras sous forme de sulfate ont trouvé une application très étendue soit, comme agents mouillants ou détergents, soit en partie comme remplaçants des savons, vu l'avantage considérable qu'ils ont d'être insensibles à la dureté de l'eau et la possibilité d'être utilisés en milieu acide.

A la même époque les alcoylarylsulfonates commencent à concurrencer les dérivés sulfatés des alcools gras, du fait que ces derniers furent synthétisés en partant des produits dérivant de l'industrie pétrolière.

La préparation des alcools gras par réduction du groupe fonctionnel COOH en groupe fonctionnel hydroxyle OH se fait de deux manières :

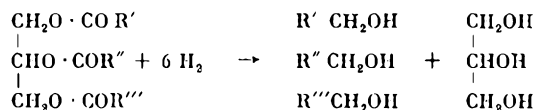
a) Par réduction d'un ester avec du sodium métallique. Cette méthode, décrite par BOUVEAULT et BLANC, consiste à réduire le groupe fonctionnel carboxyle d'un ester par le sodium métallique en milieu alcoolique. Cette méthode est connue depuis longtemps et très répandue dans la synthèse organique des laboratoires. Bien que ce procédé soit délicat, il a trouvé une application industrielle.

b) Par réduction d'un ester, triglycéride ou acide gras sous haute pression d'hydrogène, en présence de catalyseur. Cette méthode, décrite en 1931 par ADKINS en Amérique et par SCHRAUTH en Allemagne, consiste en une réduction catalytique du groupe fonctionnel carboxyle sous forme d'ester ou d'acide en groupe hydroxyle à

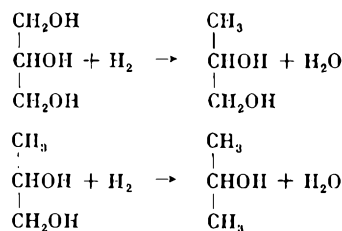
haute pression et température élevée. La pression d'hydrogène peut facilement monter à 300 atm et la température de réaction varie entre 280 et 320°C. Le rendement atteint 95 % et plus.

Les équations suivants montrent d'une manière générale et qualitative la réduction du groupe fonctionnel carboxyle.

### a) Triglycérides et esters



Dans le cas des triglycérides, la glycérine obtenue est réduite parallèlement en passant du glycol propylénique en alcool isopropyllique avec formation d'eau :

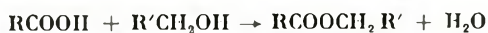


### b) Acides gras



d'où il y a formation de produits intermédiaires par estérification de l'alcool formé avec de l'acide non réduit.

\* Communication présentée au 26<sup>e</sup> Congrès International de Chimie Industrielle à Paris, le 23 juin 1953.



L'ester ainsi formé se comporte de la même manière que les glycérides indiquée ci-dessus.

Un ester pur, par exemple celui d'alcool butylique avec de l'acide gras, a l'avantage de ne pas former d'eau pendant la réduction. L'eau en certaine quantité ralentit et empêche même la réduction et de ce fait on est contraint de l'enlever dès qu'elle est formée.

A titre d'exemple nous pouvons dire qu'avec une huile de coco pure et raffinée, on peut facilement obtenir des alcools gras ayant un indice de saponification de 3 à 5 et un indice d'acidité de 0,1 à 0,2.

#### Le catalyseur

Pour préparer différents alcools gras on a essayé un grand nombre de catalyseurs, soit sous forme de métaux, d'oxydes de métaux et même de sulfures. A la suite de résultats obtenus lors de la préparation de ceux-ci, la composition du catalyseur indiquée par ADKINS a donné des résultats techniquement positifs. ADKINS l'indique globalement comme  $\text{CuCrO}$ .

Ce catalyseur, qui d'après nos recherches, correspond approximativement à la formule  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CuO}$  peut se préparer de la manière suivante:

On dissout Cr et Cu en quantité équimoléculaire. Le Cr est employé soit sous forme d'oxyde chromique, soit sous celle de chromate ou dichromate. Le Cu pour sa part est employé sous forme de nitrate ou de sulfate. En employant du sulfate de cuivre, on doit laver le précipité du catalyseur à l'eau jusqu'à disparition d'ion sulfate.

Une fois les métaux Cu et Cr en solution, ils sont précipités par de l'ammoniaque. Comme cette réaction est très exothermique et sujette à des variations de tempéra-

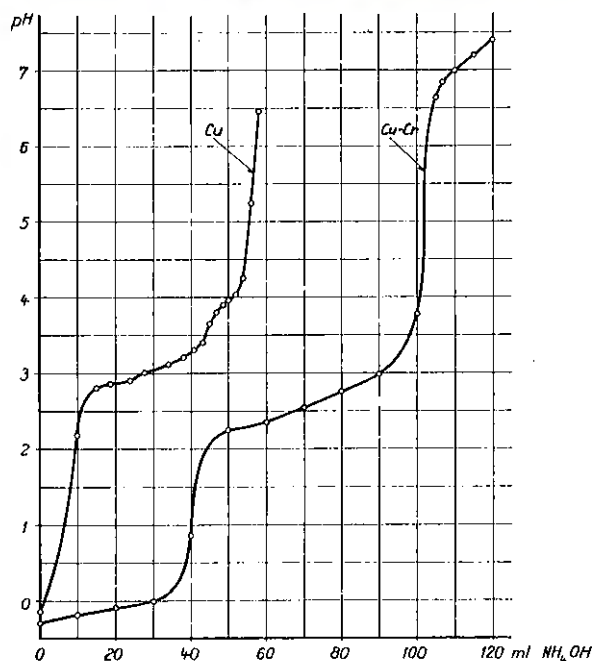
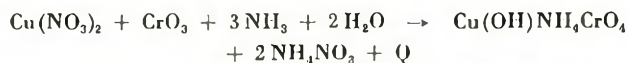


Fig. 1

ture lors de la précipitation, on emploie en général de l'ammoniaque diluée et on évite tout changement de température.

La fig. 1 nous montre le changement du pH en fonction de l'addition de l'ammoniaque lors de la précipitation du catalyseur. A titre de comparaison nous avons ajouté à la fig. 1 la courbe de neutralisation du nitrate de cuivre.

La réaction chimique correspond à l'équation suivante:



Toutefois on remarque que la teneur du précipité en chrome ne correspond pas tout à fait à la formule  $\text{Cu}(\text{OH})\text{NH}_4\text{CrO}_4$ .

Nous tenons à indiquer la suite du changement de couleur de la solution pendant l'addition d'ammoniaque: celle-ci reste jaune pâle jusqu'au pH 4,5 environ pour virer au bleu vert foncé.

La courbe suivante nous montre le changement de la quantité du catalyseur lors de la précipitation.

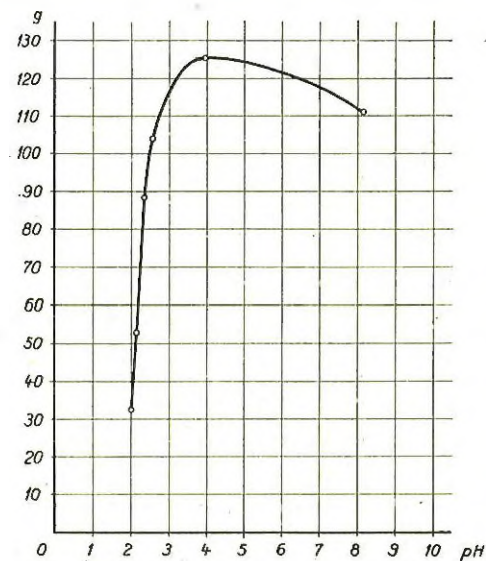


Fig. 2

Différents précipités ont été analysés, mais seul celui correspondant à la formule donnée ci-dessus nous intéressait.

Ce précipité est brun clair.

En ajoutant un excès de  $\text{NH}_3$  on constate un changement de couleur de la solution jaune en bleu-vert foncé, d'où on peut déduire que le cuivre précipité se redissout en formant soit le complexe d'hydroxyde de cupridiamine ou celui de cupritetramine. On peut déduire le même fait des fig. 1 et 2, car la solution passe d'un milieu peu temponé dans un fortement temponé tout en diminuant la concentration d'ion H.

Comme nous l'avons vu, d'après l'équation indiquée ci-dessus, la précipitation du catalyseur est une réaction fortement exothermique. En tenant compte de ceci, il faut, lors de l'addition de l'ammoniaque, éviter tout changement de températures, sinon le précipité devient

non-homogène et d'une forme cristalline ne s'appliquant pas bien à la calcination. Or, en séchant ce dernier, il peut se produire une calcination partielle prématurée et il n'est plus possible de le transformer en catalyseur sous forme active désirée.

Le précipité brut correspond, après lavage, approximativement à la formule théorique  $\text{Cu}(\text{OH})\text{NH}_4\text{CrO}_4$  comme indiqué plus haut. Le lavage à l'eau consiste à enlever le  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  formé lors de la précipitation. Ce lavage est une opération très délicate.

Le précipité ainsi obtenu est séché. Sa teinte vire vers le rouge-brique. Le produit séché doit être moulu. Celui-ci séché et moulu, est très hygroscopique. On calcine ce produit pour le transformer en catalyseur actif. La température initiale pour cette transformation est en général supérieure à  $200^\circ\text{C}$  et dépend de l'humidité et de la finesse des cristaux. La calcination est une réaction très exothermique et la température maximale dépasse facilement  $500^\circ\text{C}$  comme le montre la courbe suivante:

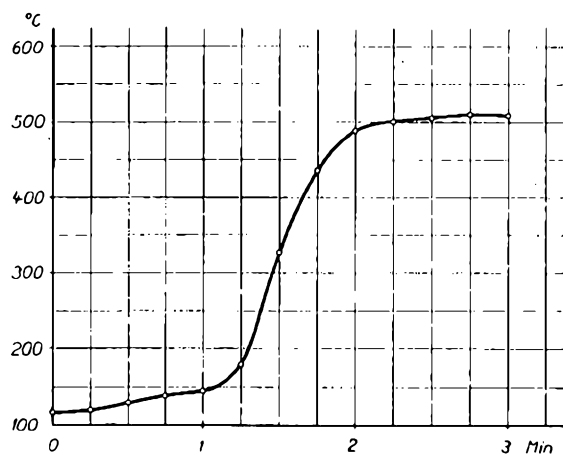
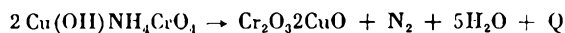


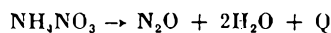
Fig. 3

Dans la fig. 3 la courbe indique les variations de la température pendant la calcination. Ces températures ont été mesurées par un thermo-élément approprié. La calcination se démontre de la manière suivante:

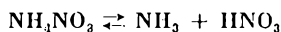


On peut nettement déceler à côté du  $\text{N}_2$  et en quantité appréciable le  $\text{NO}_2$ . Il faut donc supposer que le  $\text{NH}_4$  contenu dans la formule  $\text{Cu}(\text{OH})\text{NH}_4\text{CrO}_4$  se décompose par étapes en passant de l'oxyde d'azote au dioxyde d'azote. Cela dépend surtout de la température de réaction.

Si le précipité contient encore du nitrate d'ammonium, ce qui est possible lorsqu'on emploie du nitrate de cuivre comme produit de départ, il y aura lors de la calcination, formation de  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  comme l'indique l'équation suivant:



et d'autre part par dissociation:



d'où et par décomposition il y a formation d'oxydes d'azote.

L'aspect du produit fini, de bonne qualité, est mat comme du velours et d'une couleur bleu-noire. Une autre couleur que celle-ci indique une calcination insuffisante ou trop poussée. Nous en parlerons plus tard.

En partant des quantités équimoléculaires du Cu et du Cr l'analyse du catalyseur fini nous indique la composition suivante:

Cu: 39,9%

Cr: 29,2%

au lieu de Cu: 40,8%

Cr: 33,5% théoriquement

L'analyse du catalyseur se fait facilement en dissolvant ce dernier dans de l'acide perchlorique; on peut déterminer le Cu et le Cr soit par titrimétrie ou par gravimétrie.

Il est également possible de dissoudre le catalyseur dans de l'acide sulfurique à 40% et l'analyse s'exécute à peu près de la manière indiquée ci-dessus.

Nous avons tenu à analyser le catalyseur aux rayons X et il s'ensuit que la composition de celui-ci ne correspond pas à un réseau cristallin uniforme et facilement décelable. Par contre un catalyseur employé une fois seulement est totalement différent de celui de départ. A l'emploi il se transforme en une autre forme cristalline. Dans celle-ci on constate la présence de  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  et  $\text{Cu}$ . La transformation va si loin que le catalyseur ne contient finalement, pour ainsi dire, que du Cu et très peu de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . A ce stade il est inutilisable.

On peut donc déduire de ceci que pendant la catalyse l'oxyde de Cu se réduit d'après le schéma suivant:



Lors de nos expériences on n'a constaté aucun changement en ce qui concerne l'oxyde chromeux.

En respectant les conditions exactes et bien définies lors de la fabrication, la qualité égale des produits de départ donne des catalyseurs de même activité. Toutefois il est recommandable d'employer les produits les plus purs comme matériel de départ.

#### Réduction du groupe carboxylique



La réduction se fait à différentes températures, différentes pressions d'hydrogène et en quantités variables de catalyseur. Toutefois en ce qui concerne la température, elle est très limitée. Au-dessous de  $280^\circ\text{C}$  la vitesse de réaction diminue considérablement, par contre au-dessus de  $320^\circ\text{C}$  il y a formation de paraffines. Cette formation empêche l'emploi de l'hydrogène et réduit l'alcool déjà obtenu. Le dosage quantitatif des paraffines dans des alcools supérieurs se fait facilement par chromatographie comme suit:

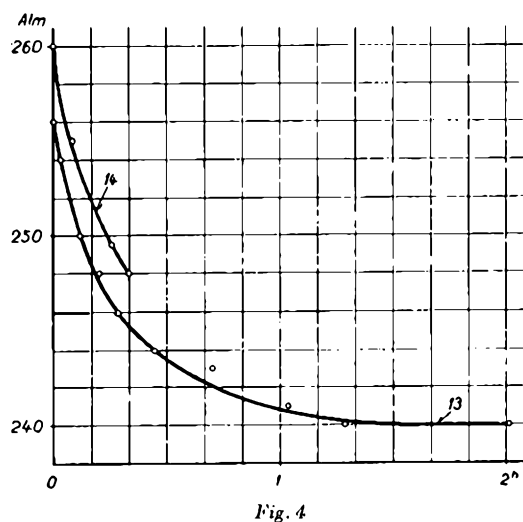
On dissout dans de l'éther de pétrole une quantité connue d'alcool gras et on laisse passer cette solution à travers une colonne de chromatographie contenant du gel de silice approprié qui retient toutes les molécules ayant un groupe actif. Dans la solution qui a traversé la co-

bonne chromatographique se trouvent les paraffines. La méthode est très exacte aussi longtemps que les paraffines ne contiennent pas de corps volatiles.

Cette méthode, que nous avons essayée et que nous approuvons, est plus simple et plus rapide que celle par estérification des alcools gras avec l'acide borique. Il est à remarquer que les éthers éventuellement formés lors de l'hydrogénation sont dosés simultanément avec les paraffines. Un alcool gras de bonne qualité ne contient pas plus de 0,8 à 2 % de paraffine. Toutefois certains produits techniques en contiennent plus que 2 % ce qui ne gêne pas la sulfatation.

Pour accélérer l'hydrogénation, on réduit souvent le groupe fonctionnel carboxyle à des températures favorisant d'une manière minime la formation de paraffine.

La figure suivante nous montre l'absorption de l'hydrogène en fonction du temps et à une température déterminée. Dans les conditions expérimentales où l'hydrogénation a été poussée, la teneur en paraffine varie entre 0,7 et 0,8 %.



Les deux courbes dessinées dans la fig. 4 indiquent des essais faits dans les mêmes conditions à des pressions différentes de 4 atm. Cette différence n'a aucune influence sur la vitesse de réaction. Si pour l'un des essais la durée de réduction est de deux heures, pour l'autre elle n'est que de vingt minutes. Les résultats sont les suivants :

No.	Indice d'acidité	Indice de saponification	Paraffine
13	0,21	4,28	0,8 %
14	0,54	13,94	

Comme nous l'avons déjà indiqué, la température de calcination influence l'activité du catalyseur de sorte que nous avons préparé pour cela des catalyseurs de composition égale, mais calcinés à différentes températures. Pour ces calcinations nous avons tenu compte de plusieurs conditions expérimentales, afin que la chaleur libérée n'influence pas la température de calcination. Les températures de calcination sont :

- a) 220 °C
- b) 300 °C
- c) 500 °C
- d) 800 °C

La couleur du catalyseur a) est noire avec reflet brun. Celle du catalyseur d) est nettement verte. Il s'agit là du  $\text{Cu}_2\text{Cr}_4\text{O}_2$  obtenu par calcination trop élevée.

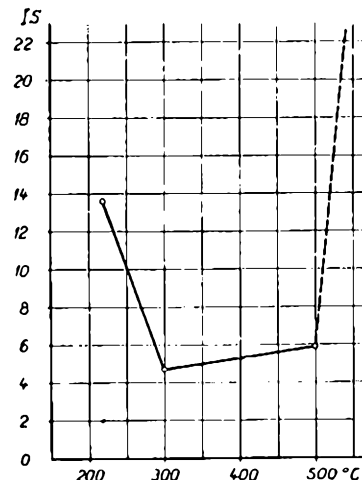


Fig. 5

La courbe ci-dessus nous montre clairement l'influence de l'activité du catalyseur sur la réduction.

L'activité réduite du catalyseur a) est due à la décomposition de la partie non calcinée dans celui-ci. Ces parties se réduisent et forment directement du Cu et des oxydes d'azote qui sont nuisibles à la catalyse. Dans ces conditions le cuivre réduit est inactif.

Le catalyseur d) par contre n'a aucune activité.

Lorsque la température de calcination est au-dessous de 550 °C le catalyseur est actif. Aux mêmes conditions l'huile de coco et l'huile de palme donnent des résultats semblables.

Nous tenons encore à indiquer qu'en ajoutant à l'huile à hydrogéner 2,5 % de sel de fer de l'acide linoléique, il n'y a aucune diminution directe de rendement. De plus, le contact prolongé d'une poudre de fer avec de l'huile de coco à 90 °C n'a montré aucune variation de rendement.

Pour terminer, il faut donc déduire que dans des conditions bien déterminées ni le fer, ni des sels de fer et d'acides gras n'influencent la réduction, aussi longtemps qu'il s'agit de quantités admises et en employant le catalyseur décrit ci-dessus.

Les essais, faits à des pressions variant de 20 atmosphères, nous montrent que la vitesse de la catalyse est très peu influencée.

Les réductions techniques se font soit par procédé discontinu, semi-continu ou continu que l'on choisit d'après la qualité et la quantité d'alcools gras à obtenir. Dans ces trois cas on préfère employer le catalyseur sous forme dispersée nous permettant de varier selon désir la quantité à employer. De plus, il possède au moins la même activité que le catalyseur solide.