



TOGETHER
for a sustainable future

OCCASION

This publication has been made available to the public on the occasion of the 50th anniversary of the United Nations Industrial Development Organisation.



TOGETHER
for a sustainable future

DISCLAIMER

This document has been produced without formal United Nations editing. The designations employed and the presentation of the material in this document do not imply the expression of any opinion whatsoever on the part of the Secretariat of the United Nations Industrial Development Organization (UNIDO) concerning the legal status of any country, territory, city or area or of its authorities, or concerning the delimitation of its frontiers or boundaries, or its economic system or degree of development. Designations such as “developed”, “industrialized” and “developing” are intended for statistical convenience and do not necessarily express a judgment about the stage reached by a particular country or area in the development process. Mention of firm names or commercial products does not constitute an endorsement by UNIDO.

FAIR USE POLICY

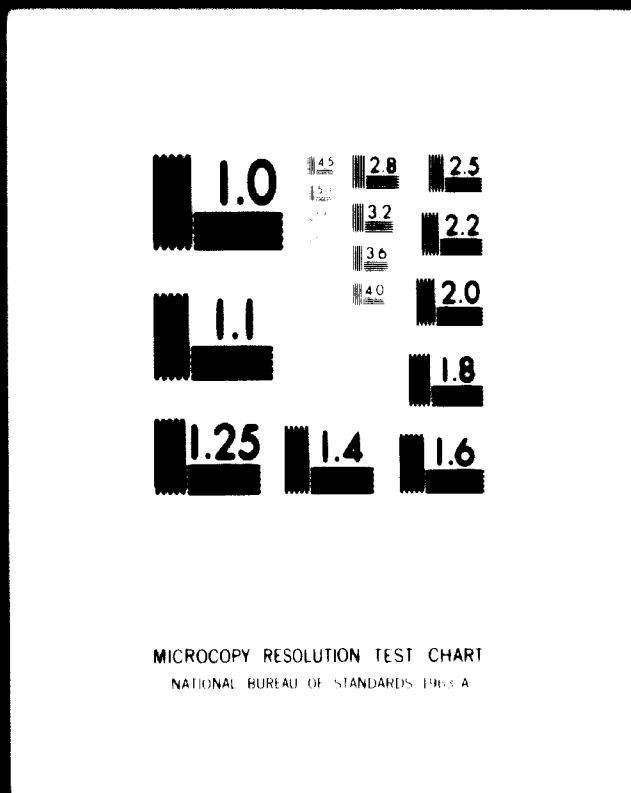
Any part of this publication may be quoted and referenced for educational and research purposes without additional permission from UNIDO. However, those who make use of quoting and referencing this publication are requested to follow the Fair Use Policy of giving due credit to UNIDO.

CONTACT

Please contact publications@unido.org for further information concerning UNIDO publications.

For more information about UNIDO, please visit us at www.unido.org

1 OF 1 01770



24x
C

01770

ISRAEL

Programme de Développement des Nations Unies (Fond Special)

CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIEL

RAPPORT FINAL

sur

les Procédés de Catalyse en Hydrogénation

par

Robert Stern

Ce rapport n'a pas été soumis à l'Organisation des Nations Unies qui par conséquent ne partage pas nécessairement les points de vue exprimés.



Décembre 1970.

/restricted/

1970

SOMMAIRE

- I. Résumé
- II. Remerciements
- III. Introduction
- IV. Programme de Travail et Réalisations
 - 1ère Année: problème de l'Huile de Soja
 - 2ème Année: Problème en Catalyse d'Hydrogénation
 - Activités Générales
- V. Conclusions et Recommandations

ISRAEL

Programme de Développement des Nations Unies (Fond Spécial)

CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIEL

Rapport Final sur les Procédés de Catalyse par Robert Stern.

I. Résumé

Nous avons engagé le CIR à aborder un programme de recherche à travers les différents domaines suivants:

- a) le domaine des catalyseurs d'hydrogénation
- b) le domaine des catalyseurs basiques
- c) le domaine de l'hydrogénation de l'huile de soja.

La recherche dans l'huile de soja permet au centre de s'affirmer une compétence reconnue si cette activité est poursuivie.

Du point de vue technique industrielle, nous avons fourni les plans de construction d'appareils à haute pression et conseillé la mise en oeuvre d'appareils d'hydrogénation au Technion.

Enfin outre diverses conférences, nous avons fait des visites nombreuses dans les centres et lieux de recherche israéliens avec le souci plus particulier de découvrir le domaine où la recherche pourrait déboucher le plus directement sur une réalisation industrielle israélienne.

II. Remerciements

Ont assisté au travail de l'expert et l'ont rendu possible les organisations suivantes:

- United Nations Industrial Development Organization, Vienna.
- United Nations Development Programme,
Bureau du "Resident Representative" Jérusalem.
- Etat d'Israël, Bureau du Premier Ministre,
Département d'Assistance Technique, Jérusalem.
- Centro de Recherche Industriel,
The National Council for Research and Development, Ltd. Haifa.
- Israel Mining Industries,
Institute for Research and Development, Haifa.
- Technion, Haifa.

L'auteur tient à remercier tout particulièrement Dr. A. Baniel, Directeur Général, Dr. L. Shorr, Directeur Adjoint, Centre de Recherche Industriel, Les membres du département de chimie alimentaire du Centre, le Technion en la personne de Professeur Cais, les membres du laboratoire de chimie organique de Israel Mining Industries, pour avoir fourni les locaux et les moyens de conduire le travail et pour avoir permis de le rendre productif et sympathique.

Il est particulièrement reconnaissant à Monsieur Paul Gollong et à Monsieur A. Morris pour leur assistance dans les problèmes administratifs et personnels et à Monsieur Ross pour son soutien bienveillant.

III. Introduction

Les champs d'investigation offerts à l'expert se trouvent indiqués dans le "Job Description" ISR- 052-SY.

Ces champs recouvrent:

- la mise sur pied d'un programme de recherche dans la catalyse d'hydrogénation,
- la mise au point de catalyseurs d'hydrogénation tant homogènes qu'hétérogènes,
- éventuellement des conseils utiles pour les installations de dispositifs ou la fabrication d'appareils nécessaires à cette recherche,
- l'entraînement du personnel,
- la recherche de programmes d'application immédiate et industrielle.

IV. Programme et Réalisations

La première tâche de l'expert était de conseiller l'établissement d'un programme pour l'hydrogénation de l'huile de soja. Ces huiles ont une durée de stockage limitée et des difficultés à s'imposer dans certaines utilisations à cause d'une odeur spécifique, odeur dégagée pendant le stockage ou par chauffage répété.

Par une hydrogénation très sélective on cherche à obtenir la disparition plus ou moins totale du produit qui est responsable de la détérioration propre à l'huile de soja c'est à dire de l'acide linoléique dont la teneur moyenne est de 8%.

Des huiles ainsi purifiées commencent à apparaître aux Etats Unis et y ont une valeur marchande plus grande que celles d'huiles non hydrogénées. Comme la consommation d'huile de soja, dans le monde, est de l'ordre de plusieurs millions de tonnes, cette recherche offre un intérêt certain pour un procédé.

D'autre part cette recherche permet au Centre de pénétrer le domaine de la catalyse et d'y établir une compétence dans le domaine des huiles végétales.

Notre ambition était d'approcher le problème de façon originale, par rapport aux recherches de catalyseurs pratiquées par tous les laboratoires. La complexité de la tâche provient du fait qu'il faut éliminer l'acide linoléique dont la teneur dans l'huile est sept fois plus faible que l'acide linoléique qui lui doit rester inchangé. Il ne faut pas non plus fabriquer de produits solides, qui, s'ils sont formés, doivent être séparés, et nécessitent l'ouverture d'un marché supplémentaire pour les vendre.

Les procédés existants d'une part hydrogènent une partie de l'acide linoléique, d'autre part donnent des produits solides (de 15 à 30% de l'huile).

Nous avons cherché à établir une voie nouvelle en travaillant en deux étapes au lieu d'une.

Nous avons trouvé que l'on pouvait transformer dans une première étape l'acide linoléique en une espèce plus réactive (acide conjugué) en maintenant l'autre acide en son état primitif. Ce prétraitement a ainsi établi une réactivité plus grande pour l'acide à éliminer par rapport aux autres, d'où un avantage direct: la possibilité d'utiliser pour l'hydrogénation des catalyseurs moins sélectifs qui sont plus rapides et moins élaborés.

L'hypothèse générale de travail était que cette voie permettrait des sélectivités plus grandes.

En une seconde étape nous avons employé certains catalyseurs, développés en partie en Israël, et qui sont très appropriés à ce type d'hydrogénation. Comme ces catalyseurs sont lents nous avons cherché à améliorer leurs performances et nous avons obtenu des accélérations très grandes sur un modèle chimique analogue à celui des acides conjugués.

Finalement à la fin de la première année nous avons obtenu la confirmation que notre hypothèse de travail était fondée. Le Centre a alors de façon indépendante continué la recherche en suivant les mêmes voies mais en cherchant surtout à améliorer la sélectivité du prétraitement. En suivant certaines suggestions il a obtenu des sélectivités remarquables. La poursuite de l'hydrogénation par le Centre, sur des huiles prétraitées n'a pas encore permis d'obtenir des vitesses suffisantes avec ces catalyseurs. L'hydrogénation des huiles prétraitées par des catalyseurs plus classiques reste encore à réaliser.

Une autre voie résultat annexe de notre travail était d'utiliser la compétence créée, pour fabriquer une huile de lin conjuguée. Mais il reste encore à fabriquer des quantités notables, pour pouvoir fixer le prix d'un procédé et ses avantages éventuels.

Au cours de la deuxième année il s'agissait d'établir un moyen d'attaquer un problème de pétrochimie. La difficulté au début de la recherche provenait de ce qu'on ne pouvait proposer un programme quelconque à l'industrie israélienne, bien que la connaissance de certains problèmes de cette industrie eussent pu suggérer des orientations de recherche intéressantes.

Après un stade d'exploration, nous avons finalement adopté un type de recherche qui permet une certaine souplesse.

Le problème se pose de façon très simple. Puisque tous les procédés de pétrochimie se caractérisent par l'utilisation d'un catalyseur qui souvent est à la base du procédé spécifique et en détermine les caractéristiques, il faut le prendre pour cible de la recherche. La nature des catalyseurs est très différente d'un procédé à l'autre mais il existe en dénominateur commun qui est souvent le support. Presque tous les catalyseurs actuels industriels font appel à des supports du type oxyde minéral sauf dans certains cas où le support ne prend pas. Dans ces cas là nous avons tenté d'introduire de façon systématique, des supports polymériques.

Nous avons ainsi mis au point des méthodes de fabrication de catalyseurs sur supports qui permettent par exemple de donner un support à des catalyseurs du type "squelettiques" pour lesquels on ne peut imaginer de support minéral. Ces catalyseurs qui sont parmi les plus utilisés en chimie organique, peuvent ainsi améliorer leurs caractéristiques. L'avantage des polymères est de pouvoir combattre la friabilité qui caractérise

tous ces catalyseurs actifs. Nous avons trouvé que l'attrition de certains supports était très faible. Un autre facteur a été considérablement amélioré, la vitesse de sédimentation et ceci même dans les liquides visqueux.

Mais à côté des propriétés mécaniques ou dynamiques le polymère offre un champ d'exploration énorme dans la mesure où il peut être le support de molécules basiques, ou acides, par dissolution d'une molécule organique dans le polymère. Nous avons ainsi fabriqué des polymères basiques capables d'isomériser des huiles.

D'autres catalyseurs sont les catalyseurs bifonctionnels qui sont souvent difficiles à fabriquer avec des supports minéraux.

Cette recherche doit se poursuivre pour pouvoir donner des résultats intéressants, en particulier il faut l'appliquer à des problèmes de catalyse complexe, où le catalyseur remplit plusieurs fonctions.

Activités Générales

A côté de ce travail de recherche proprement dit, nous avons conseillé le laboratoire de chimie organique du Technion dans la mise au point d'un appareil d'hydrogénation perfectionné qui permettra de mesurer automatiquement des vitesses d'hydrogénation à pression constante, aussi bien dans le domaine des pressions élevées que dans celui des pressions atmosphériques.

D'autre part nous avons donné les indications pour construire cinq autoclaves, de différentes tailles en Israël. Ces autoclaves sont d'un maniement aisé grâce à leur poids réduit, leur fermeture sans problèmes et leur agitation magnétique.

Au fur et à mesure de nos contacts avec les divers centres et instituts de recherche notre intérêt soutenu pour des programmes de recherche d'application la plus directe possible, nous a conduit à découvrir un domaine privilégié où l'équipement et les installations industrielles existent et fonctionnent. Il s'agit de la désalination où dans le procédé d'osmose inverse en particulier, une nouvelle membrane ou une amélioration de la membrane de Loeb permettrait d'abaisser le prix de revient de purification de l'eau de mer qui n'est pas réalisable aujourd'hui, étant donné la détérioration des membranes.

Ainsi la membrane facteur qui peut apporter un progrès décisif mais dont la chimie reste à étudier de façon plus exhaustive, ouvre un domaine d'activité où un effort moyen peut pour une fois sans considération de marché ou d'engineering se solder par un résultat immédiat considérable et utile au pays même. Dans ce domaine nos suggestions et idées ont été bien accueillies.

V. Suggestions et recommandations

- a) Le programme des huiles est à un point critique, la première étape qui est le prétraitement étant assez avancée, il faudrait fabriquer des quantités d'huile plus grandes de façon à fournir à l'hydrogénation des échantillons plus représentatifs. En même temps le prix du prétraitement pourrait être évalué et la sélectivité réelle déterminée sur une huile de soja de commerce. La deuxième étape devrait être tentée avec des catalyseurs classiques hétérogènes en attendant un progrès décisif dans la catalyse homogène.
- b) Dans le domaine de la catalyse homogène les catalyseurs devraient faire l'objet d'une étude pour les rendre hétérogènes, de façon à pouvoir récupérer le catalyseur à la fin de l'hydrogénation. Deux méthodes devraient être essayées soit l'inclusion dans un polymère, soit la réaction d'un des coordonnés du catalyseur avec un polymère.
- c) Les applications pour catalyseurs basiques devraient être tentées dans des domaines annexes comme dans le domaine des huiles conjuguées avec des quantités suffisantes pour faire une estimation économique.
- d) Au point de vue pétrochimie il faudrait continuer à tester des catalyseurs pour trouver des combinaisons qui sont difficiles ou impossible à réaliser en catalyse hétérogène avec supports minéraux.

Les catalyseurs bifonctionnels sont souvent difficiles à réaliser en industrie. On peut penser que les acidités ou les basicités obtenues par l'inclusion de molécules organiques sont beaucoup plus grandes que celles obtenues par des oxydes minéraux.

Enfin il existe aujourd'hui des polymères thermostables et insolubles qui résistent à 500°C. L'utilisation de ces polymères peut donner lieu à des applications nouvelles même en oxydation et à des réactivités d'un ordre différent.

Cette étude permettrait de mettre à contribution les connaissances de la section polymère, qui serait d'ailleurs déjà concernée par la recommandation b).

- e) Du point de vue rentabilité, la création d'un laboratoire semi-industriel de chimie organique serait nécessaire. Ce laboratoire devrait travailler avec des quantités de un à dix litres et serait équipé de façon à pouvoir tester sans trop de frais des réactions qui à l'échelle du laboratoire offrent une nouveauté. Il est évident que les données recueillies sur des essais plus industriels pourraient servir au laboratoire pour s'orienter dans la recherche.

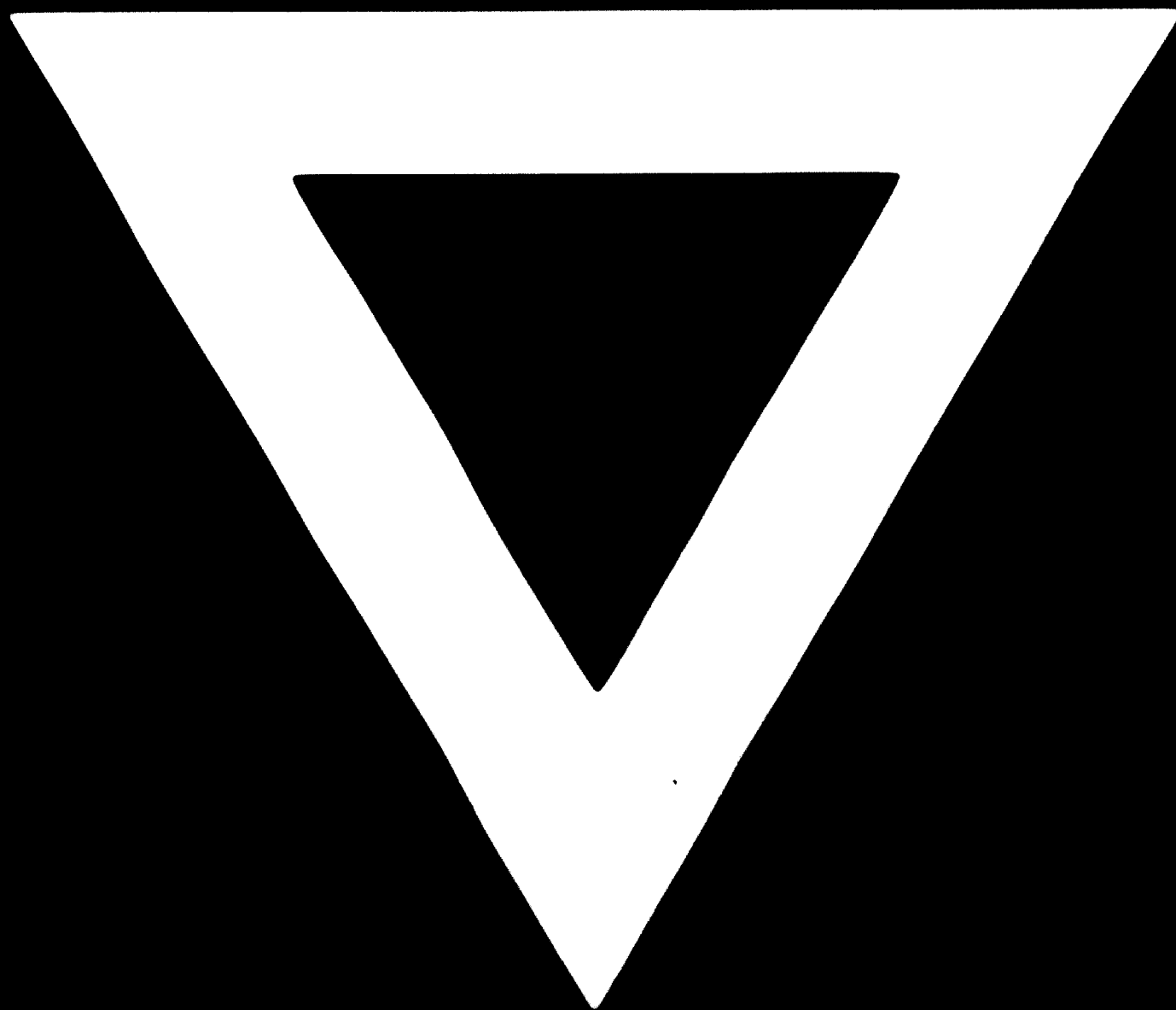
Ceci est important lorsqu'il n'existe pas toujours les fonds pour construire un vrai pilote. Il s'agit alors d'une étape intermédiaire qui met en valeur la recherche fondamentale.

Plus intéressant encore serait de pouvoir travailler sur des problèmes israéliens qui seraient soit suggérés par l'industrie soit payés par celle. De cette façon le laboratoire pourrait grâce à une activité de service se créer une compétence et surtout se procurer des instruments tout en entretenant une équipe permanente. Le moment venu il pourrait avec beaucoup plus d'efficacité faire déboucher une recherche lorsque le laboratoire veut confirmer quelques résultats originaux.

A la longue et en étant optimiste il pourrait servir à d'autres instituts de recherche ou à des universités qui ne sont pas outillés pour donner à leurs résultats une dimension supplémentaire.



B - 350



80.11.24