

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 691.210

Perfectionnements au traitement de masses catalytiques.

M. HENBY DREYFUS résidant en Angleterre.

Demandé le 5 mars 1930, à 16^h 6^m, à Paris.

Délivré le 7 juillet 1930. — Publié le 2 octobre 1930.

(Demande de brevet déposée en Angleterre le 31 mai 1929. — Déclaration du déposant.)

Cette invention a trait à la régénération ou réactivation des masses catalytiques qui se sont fatiguées ou épuisées ou qui ont été corrompues au cours des réactions de gaz.

5 Elle concerne spécialement la régénération de catalyseurs appliqués à la synthèse du méthanol ou d'autres composés organiques oxygénés en partant de mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène ou par des réactions

10 entre l'oxyde de carbone (ou des mélanges contenant ce gaz et le cas échéant de l'hydrogène) et des vapeurs d'alcools, esters ou éthers aliphatiques tels que, par exemple,

15 le diméthyléther ou l'acétate de méthyle. L'invention concerne particulièrement la régénération de certains catalyseurs appelés ci-après, dans un but de commodité, « catalyseurs à base d'oxydes ».

20 On entend par catalyseurs « à base d'oxydes » des catalyseurs constitués par ou contenant un ou plusieurs oxydes métalliques, basiques ou acides. Comme exemples de catalyseurs de ce genre, on peut mentionner

25 l'oxyde de zinc, seul ou mélangé avec des métaux tels que le cuivre ou le zinc, et des mélanges d'oxydes de zinc et d'oxyde de chrome.

30 Les catalyseurs dont on se sert pour la synthèse des composés organiques oxygénés (par exemple en partant de mélanges de

gaz ou vapeurs contenant de l'oxyde de carbone et le cas échéant de l'hydrogène) diminuent graduellement d'activité après une certaine période de travail, et il semble que 35 cette perte d'activité puisse être en grande partie attribuée à des impuretés du mélange de gaz, spécialement aux composés sulfurés ou à l'accumulation de matière goudroneuse constituées par de faibles quantités 40 de sous-produits de poids moléculaire élevé de la réaction des gaz.

Suivant l'invention, on a découvert que les masses catalytiques, et spécialement les catalyseurs à base d'oxydes, peuvent être 45 régénérées d'une manière extrêmement satisfaisante si l'on soumet ces masses à l'action de l'hydrogène ou d'un mélange de gaz riche en hydrogène à des températures ne dépassant pas sensiblement celles appli- 50 quées dans l'opération catalytique, par exemple la synthèse du ou des composés organiques oxygénés. De préférence, la régénération est réalisée sous pression.

Dans la mise en pratique de l'invention, 55 en vue de la régénération des catalyseurs dont on se sert pour la synthèse des composés organiques oxygénés en partant de gaz comprenant l'oxyde de carbone et l'hydrogène ou en contenant, on peut se servir d'hydro- 60 gène pur ou de tous mélanges gazeux riches en hydrogène, en particulier de mélanges

gazeux contenant plus de 75 o/o d'hydrogène. Toutefois, si un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène est appliqué en vue de cette régénération, il convient que ce mélange soit plus riche en hydrogène que celui ayant servi pour la synthèse du composé organique oxygéné.

On peut avantageusement réaliser la régénération du catalyseur dans l'appareil employé pour la synthèse du ou des composés organiques oxygénés. A cet effet, on fait circuler ou passer à travers l'appareil, au lieu du mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène dont on se sert pour la synthèse, de l'hydrogène pur, ou le cas échéant, un mélange de gaz plus riche en hydrogène que le mélange de synthèse, la température appliquée pendant la régénération étant de préférence maintenue égale ou inférieure à celle appliquée pour la synthèse, et la pression étant de préférence celle appliquée pour la synthèse. En fait, il est facile de réaliser la régénération en changeant temporairement l'alimentation en gaz pendant la synthèse, un gaz plus riche en hydrogène (ou même de l'hydrogène pur) étant conduit ou amené à circuler en remplacement du mélange normal de CO et H₂, les conditions de température et de pression de la synthèse étant maintenues sensiblement les mêmes pendant la régénération.

Les catalyseurs régénérés par le procédé suivant l'invention recouvrent une fraction très importante de leur pouvoir catalytique. En fait, dans certains cas, on a trouvé que leur pouvoir catalytique redevient en réalité supérieur à celui du catalyseur initial.

La régénération ou réactivation d'un mélange d'oxyde de chrome et d'oxyde de zinc appliqué à la synthèse du méthanol peut être mentionnée comme exemple d'une application extrêmement utile de l'invention. Lorsque ce catalyseur est appliqué à la synthèse du méthanol en partant de mélanges gazeux contenant des traces de soufre on constate que, après une période de service de quelques semaines, son pouvoir catalytique a diminué nettement et il possède une teneur en soufre considérable dans la couche superficielle. En traitant ce catalyseur épuisé par de l'hydrogène ou un gaz riche en hydrogène (par exemple contenant 80-90 o/o

d'hydrogène) de la manière précédemment décrite, on rétablit rapidement son activité catalytique. La régénération peut avantageusement être appliquée au catalyseur épuisé sans interrompre la fabrication, le passage du mélange de gaz normal (par exemple contenant environ 66 o/o d'hydrogène et 33 o/o de CO) étant interrompu temporairement, et un mélange de gaz contenant un pourcentage d'hydrogène plus élevé (par exemple environ 80-90 o/o d'hydrogène et 10-15 o/o de CO) étant conduit ou amené à circuler sur le catalyseur pour effectuer la régénération, les conditions de température et de pression appliquées au cours de la régénération étant analogues à celles appliquées pendant la synthèse. Bien entendu, le catalyseur peut être maintenu à la température désirée pendant la régénération par tout dispositif convenable. Lorsque les gaz de réaction chauds sont utilisés pour fournir la chaleur nécessaire pour la synthèse par un échange de chaleur, on peut commodément maintenir la température pendant la régénération par un réglage convenable des dispositifs échangeurs de chaleur; étant donné que les gaz ont une réaction exothermique, quoique à un degré moindre, pendant la régénération.

Par le simple fait de changer l'alimentation en gaz de la manière précédemment décrite et chaque fois qu'on constate que l'activité du catalyseur a diminué, ce catalyseur peut être maintenu en bon état pendant de très longues périodes de temps sans arrêter l'installation.

L'exemple suivant fera comprendre un mode de réalisation commode de l'invention, mais il est bien entendu que cet exemple ne doit pas être considéré comme limitant l'invention en aucune façon.

Exemple. — Un catalyseur composé d'oxyde de zinc et d'oxyde de carbone était appliqué à la synthèse de méthanol en partant d'un mélange de gaz contenant 66 o/o d'hydrogène et 33 o/o de CO à 370° C. et à 100 kg de pression. Après une période de service de deux mois, on constata que la synthèse de méthanol était réduite à la moitié environ en travaillant dans les mêmes conditions qu'au début. On régénéra complètement ce catalyseur en le traitant pendant 3 heures par

un mélange gazeux contenant 90 o/o d'hydrogène et 10 o/o de CO sous une pression de 100 kg. et à 370° C.

Dans la mise en pratique de l'invention en vue de la régénération de catalyseurs appliqués à la synthèse de composés organiques oxygénés en partant de mélanges d'alcools, esters ou éthers aliphatiques (par exemple l'alcool méthylique, l'acétate de méthyle, le formate de méthyle, le diméthyl-éther) et d'oxyde de carbone (ou de gaz en contenant), on peut réaliser la régénération en faisant passer au contact du catalyseur de l'hydrogène pur ou un gaz riche en hydrogène en remplacement des vapeurs dont on s'est servi pour la synthèse. Si des mélanges contenant de l'hydrogène sont appliqués à la régénération, il convient que ces mélanges soient plus riches en hydrogène que les vapeurs dont on s'est servi pour la synthèse envisagée. On peut avantageusement effectuer la régénération en changeant l'alimentation en gaz et en faisant passer temporairement de l'hydrogène ou un mélange de gaz riche en hydrogène sur le catalyseur en remplacement du mélange de réaction dont on se sert pour la synthèse, les conditions de température et de pression appliquées pour la synthèse pouvant commodément être maintenues pendant la régénération.

Lorsque des vapeurs seules (par exemple des vapeurs de formate de méthyle) sont appliquées à la synthèse du composé organique oxygéné, on peut effectuer la régénération en faisant passer de l'hydrogène ou un mélange de gaz riche en hydrogène au contact du catalyseur en remplacement de la vapeur soumise à la synthèse. Dans ce cas encore, les conditions de température et de pression appliquées pour la synthèse peuvent commodément être maintenues pendant la régénération.

Le procédé suivant l'invention est en particulier avantageusement applicable à la régénération ou réactivation des catalyseurs à base d'oxydes, mais il peut avantageusement être appliqué à la régénération de tous les catalyseurs, quels qu'ils soient, dont on se sert pour la synthèse des composés organiques oxygénés.

De même, quoique le procédé suivant l'invention soit en particulier avantageuse-

ment applicable à la régénération des catalyseurs dont on se sert pour la synthèse des composés organiques oxygénés, il peut être appliqué à la régénération d'autres masses catalytiques qui ont été corrompues par du soufre ou des impuretés analogues.

RÉSUMÉ.

1° Procédé de régénération ou de réactivation de masses catalytiques qui se sont épuisées ou corrompues dans les réactions de gaz, ce procédé consistant à soumettre ces masses à l'action de l'hydrogène ou d'un mélange de gaz riche en hydrogène à des températures ne dépassant pas sensiblement celles appliquées dans l'opération catalytique. Ce procédé peut en outre, être caractérisé par les points suivants, ensemble ou séparément :

a. La régénération est appliquée aux catalyseurs à base d'oxydes c'est-à-dire constitués par ou contenant un ou plusieurs oxydes métalliques, basiques ou acides.

b. Les catalyseurs soumis à la régénération comprennent de l'oxyde de zinc seul ou mélangé avec des métaux tels que le cuivre ou le zinc, ou des mélanges d'oxyde de zinc et d'oxyde de chrome.

c. Le mélange de gaz appliqué à la réaction contient 75 o/o ou davantage d'hydrogène.

d. La régénération est effectuée sous pression.

e. On soumet les catalyseurs à l'action d'hydrogène pur ou d'un mélange de gaz plus riche en hydrogène que celui dont on s'est servi pour la synthèse.

f. La température appliquée pour la régénération est maintenue égale ou inférieure à celle appliquée pour la synthèse.

g. La régénération est effectuée sous la pression appliquée pour la synthèse.

2° L'application du procédé suivant 1° à la régénération des catalyseurs dont on se sert pour la synthèse du méthanol ou d'autres composés organiques oxygénés en partant de mélanges d'oxydes de carbone et d'hydrogène ou par des réactions entre l'oxyde de carbone (ou des mélanges contenant de l'oxyde de carbone et le cas échéant de l'hydrogène) et des vapeurs d'alcools, esters ou éthers aliphatiques.

3° A titre de produits industriels nouveaux, les masses catalytiques régénérées par le procédé suivant 1°.

4° Procédé de fabrication de composés organiques oxygénés, du genre dans lequel des mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène ou des mélanges d'oxyde de carbone (ou d'oxyde de carbone et d'hydrogène) avec des vapeurs d'alcools, esters ou éther ali-
10 phatiques sont conduits à travers des masses catalytiques chauffées susceptibles de favoriser la synthèse, ce procédé étant caracté-
risé par le fait qu'on maintient ces masses

catalytiques à l'état actif en les soumettant périodiquement à une régénération qui 15
consiste à faire passer à travers elles ou leur contact un mélange de gaz plus riche en hydrogène que celui ayant servi pour la synthèse, tout en maintenant sensiblement la même température et la même pres- 20
sion que celles appliquées pour la synthèse.

H. DREYFUS.

Par procuration :

Société BRANDON, SIMONNOT et RINUX.