

BREVET D'INVENTION

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 973.322



894

Préparation de catalyseurs à base de cuivre et application de ces catalyseurs à l'hydrogénation de matières organiques. (Invention : Henri-Martin GUINOT.)

Société anonyme dite : LES USINES DE MELLE résidant en France (Deux-Sèvres).

Demandé le 5 septembre 1941, à 16^h 21^m, à Paris.

Délivré le 13 septembre 1950. — Publié le 9 février 1951.

(Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7, de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.)

Depuis les célèbres travaux de Sabatier sur l'hydrogénation des matières organiques en phase gazeuse en présence de métaux réduits agissant comme catalyseurs, des applications industrielles diverses ont été faites de ces méthodes. Ce sont toutefois les catalyseurs à base de nickel qui sont presque exclusivement utilisés en pratique, par suite de l'ensemble de qualités qu'ils possèdent, bien que la température élevée à laquelle on est obligé de porter le four de catalyse pour réaliser la réduction de l'oxyde constitue un sérieux obstacle au développement de ce genre de procédé.

Quant au cuivre, dont l'oxyde est si facile à réduire, son emploi a été quelquefois préconisé (dans le brevet français n° 639.756 du 31 janvier 1927 au nom de la demanderesse) mais reste une exception, ce catalyseur étant plutôt considéré comme apte à provoquer la déshydrogénation, en particulier celle des alcools, tandis que son aptitude à provoquer des hydrogénations est généralement considérée comme assez médiocre.

La demanderesse a trouvé que, contrairement à l'opinion admise, les catalyseurs au cuivre sont capables de réaliser, avec une activité équivalente à celle des meilleurs catalyseurs au nickel, un grand nombre d'hydrogénations lorsqu'ils sont convenablement préparés.

On sait que, dans la réduction habituelle de l'oxyde de cuivre précipité placé dans un tube traversé par un courant d'hydrogène, le dégagement de chaleur peut être tel que la masse est parfois portée au rouge de proche en proche et que l'on trouve par places des portions de cuivre fondu, ce qui indique une élévation de température dépassant 1 100°.

La demanderesse a observé que les précautions prises pour éviter un tel état de fait, en particulier l'utilisation d'un courant d'hydrogène mélangé de gaz inerte, sont impuissantes à combattre efficacement ces élévations locales de température. Malgré

ces précautions, il n'est pas rare en effet de constater, au moyen de thermomètres de faible inertie, des températures dépassant soudainement 500°, alors que des thermomètres placés en aval dans le sens du courant d'hydrogène, c'est-à-dire plus près de la sortie du tube, n'indiquent aucune perturbation et se maintiennent à la température fixée, 140° par exemple.

Il est évident qu'à de telles températures, le métal se trouve fortement recuit sans qu'on ait pu s'en douter si l'on n'a pas observé la montée brusque du thermomètre placé dans la zone d'où part et se produit de proche en proche la réduction. Il en résulte une baisse d'activité extrêmement importante du catalyseur obtenu.

La présente invention a pour objet un procédé de préparation et d'utilisation de catalyseurs au cuivre permettant d'éviter d'une façon absolue toute élévation indésirable de température au cours de la réduction de l'oxyde et conduisant de ce fait à des catalyseurs d'une activité remarquable et d'une très longue durée, susceptibles de remplacer avantageusement les catalyseurs au nickel dans un grand nombre d'hydrogénations.

Suivant l'invention, on utilise les calories dégagées, tant au cours de la réduction que pendant l'hydrogénation proprement dite, pour vaporiser de l'eau entourant des tubes dans lesquels est placé le catalyseur, en réglant la pression de l'espace intertubulaire de manière à maintenir la température de l'eau à la valeur désirée.

Etant donné la température peu élevée à laquelle peuvent s'effectuer, soit la réduction de l'oxyde de cuivre, soit l'hydrogénation des produits à traiter, il est facile, en vue d'amorcer l'une ou l'autre de ces deux réactions, de porter à la température voulue l'eau baignant ainsi les tubes, par un simple chauffage, par exemple à la vapeur vive sous une pression convenable, pression pouvant varier suivant les cas entre 1 kg et 10 kg absolus.

En un mot, pour effectuer la réduction du catalyseur au cuivre, il suffit de chauffer l'ensemble de l'appareil par envoi de vapeur vive alors que, pendant tout le reste du temps, réduction de l'oxyde ou hydrogénation de la matière, l'appareil fonctionne comme générateur de vapeur, celle-ci pouvant être utilisée à des fins quelconques.

Pour l'exécution de l'invention, on peut adopter tout appareil approprié. Le dessin annexé représente, à titre d'exemple non limitatif, un appareil pouvant servir à la réalisation du procédé et dont la description suivante fera bien comprendre le fonctionnement; il doit être bien entendu que les caractéristiques ressortant du dessin font partie de l'invention aussi bien que celles qui apparaissent dans le texte.

Dans un faisceau de tubes A, A₁, A₂, etc., on place des pastilles de catalyseurs constitués par de l'oxyde de cuivre précipité sur un support inerte quelconque tel que silice, terre d'infusoires, pierre ponce, amiante en poudre ou en filaments, contenant ou non des promoteurs.

Ces tubes sont maintenus par deux plaques tubulaires B, B₁ dans une virole C de forme quelconque, l'ensemble de l'appareil présentant l'aspect d'un simple évaporateur ordinaire, capable de résister à la pression.

A l'extérieur des tubes on place de l'eau qui remplit presque complètement la capacité inter-tubulaire.

Les tubes contenant le catalyseur sont reliés, d'une part, à un condenseur D et, d'autre part, à un faisceau vaporiseur E et à un ventilateur F. Le ventilateur a pour but de faire circuler les gaz qui passent d'abord dans le tube E, chargé de vaporiser ultérieurement le liquide à hydrogéner, puis dans les tubes de catalyse A, A₁, etc., et enfin dans le condenseur D, lequel est suivi d'un récipient G destiné à recueillir les liquides condensés.

Les gaz et vapeurs non condensés sont repris grâce au tube O par le ventilateur F et ainsi de suite. Une soupape H permet automatiquement d'introduire sous une pression constante l'hydrogène provenant du gazomètre I, au fur et à mesure de son utilisation dans le four de catalyse.

Comme il a été dit plus haut, la chaleur dégagée au cours de la réduction de l'oxyde de cuivre ou de l'hydrogénation sert à vaporiser l'eau baignant l'extérieur des tubes A, A₁, etc. Une soupape équilibrée J, réglée à la pression voulue en fonction de la température que l'on désire maintenir dans le four, laisse passer la vapeur ainsi formée, tandis que de l'eau distillée ou simplement épurée est alimentée à la vitesse voulue par le tuyau K à l'aide d'une pompe L, dans l'espace inter-tubulaire afin d'y maintenir constant le niveau de l'eau.

Voici comment s'effectuent les opérations :

On charge tout d'abord les tubes A, A₁, A₂, etc.

avec de l'oxyde de cuivre précipité ou obtenu par calcination à faible température et on remplit d'azote l'ensemble du circuit. On fait arriver de la vapeur vive à 4 kg de pression par le robinet M commandant le serpentin placé dans l'espace inter-tubulaire. La vapeur barbotte et réchauffe l'eau placée autour des tubes. Un purgeur (non représenté) permet d'évacuer l'eau en excès provenant de la vapeur condensée.

Lorsque la soupape J, réglée de manière à maintenir autour des tubes une pression de 4 kg absolue correspondant à la température de 140°, commence à fonctionner, on arrête le chauffage et on met en route le ventilateur F qui uniformise encore plus parfaitement la température en tous les points des tubes. En ouvrant le petit robinet de purge N placé en amont du ventilateur F, on chasse alors un peu d'azote qui se trouve remplacé, grâce à la soupape à pression constante H, par de l'hydrogène pur venant du gazomètre I.

La réduction commence aussitôt; elle est d'autant plus rapide que la proportion d'hydrogène admise dans le circuit est plus grande. Les calories dégagées au cours de la réduction servent à vaporiser l'eau qui sort sous forme de vapeur par la soupape J. La température de réaction est ainsi maintenue très constante, grâce à ce refroidissement provoqué par la vaporisation de l'eau sous pression constante et également par le violent soufflage du ventilateur.

Au fur et à mesure que s'avance l'opération, on augmente progressivement la proportion d'hydrogène admise dans le circuit en faisant sortir peu à peu l'azote par le robinet de purge N. On réalise ainsi une réduction rapide de l'oxyde de cuivre sans aucun risque d'emballement. Le métal ne subit aucune surchauffe et de ce fait il possède une activité exceptionnelle.

Pour réaliser l'hydrogénation d'un composé organique quelconque, on le vaporise en le chauffant par surface dans le vaporiseur E, d'un type quelconque, traversé par un courant d'hydrogène. Les vapeurs sont emportées avec un gros excès d'hydrogène sur le catalyseur et, grâce à cet effet supplémentaire, l'hydrogénation peut être totale, le liquide recueilli en C étant constitué par le produit hydrogéné cherché, directement obtenu à l'état pur. L'hydrogène n'ayant pas réagi et les vapeurs sortant des tubes de catalyse passent dans le réfrigérant D, le liquide condensé est recueilli en G et l'hydrogène saturé de vapeurs est repris par le ventilateur F et ainsi de suite.

Comme déjà expliqué, on règle la température de réaction du four d'après la pression que l'on maintient dans l'enceinte, en agissant sur la soupape de détente.

Après un arrêt quelconque de l'appareil, il suffit, pour démarrer à nouveau la réaction, de chauffer quelques instants avec la vapeur vive. Une fois la

réaction a nouveau amorcée, la chaleur dégagée suffit à maintenir automatiquement la température comme expliqué précédemment avec fourniture de vapeur qu'on envoie par exemple dans un ballon pour l'employer à toutes fins utiles.

On ne sort pas du cadre de l'invention en utilisant des catalyseurs au cuivre additionnés de promoteurs ou de substances inertes ou semi-actives ou encore en modifiant l'appareillage proprement dit.

Dans le cas où il est nécessaire d'opérer l'hydrogénation à une température inférieure à 100°, il suffit de maintenir une dépression convenable dans l'espace inter-tubulaire.

Les catalyseurs obtenus et utilisés conformément à la présente invention se caractérisent par une activité remarquable et par une très longue durée qui peut atteindre plusieurs milliers d'heures.

Comme produits organiques susceptibles d'être hydrogénés au moyen des catalyseurs au cuivre, objets de l'invention, on peut citer, sans que cette énumération soit limitative : les aldéhydes et les cétones aliphatiques, saturées ou non, ainsi que, d'une manière générale, tous les corps possédant une fonction éthylénique, les aldéhydes aromatiques saturées ou non, le furfurole et ses dérivés, certains alcools qui sont transformés en hydrocarbures, les nitriles, etc.

Les exemples suivants, non limitatifs, mettront bien en relief la grande activité des catalyseurs au cuivre préparés suivant l'invention :

Exemple 1. — Hydrogénation de l'acétone en isopropanol.

Dans un appareil tel que l'appareil décrit précédemment et représenté par le schéma, comprenant 40 tubes de 2,5 m de long et 76 mm de diamètre, on place 350 litres de pastilles de catalyseur constitué par de l'oxyde de cuivre précipité sur de la pierre ponce. Après amorçage par injection de vapeur vive comme décrit précédemment, on effectue la réduction à une température de 135° en maintenant la pression dans l'espace inter-tubulaire à 4 kg environ. Le catalyseur étant réduit, on alimente le four avec 120 litres à l'heure d'acétone en admettant dans le four, par réglage du by-pass P placé sur le ventilateur F, un excès d'hydrogène correspondant à 20 fois la quantité théorique. La température est maintenue à 150°. Dans ces conditions, la transformation de l'acétone est intégrale et on obtient directement l'isopropanol dans le bac G situé après le condenseur.

Si on double la vitesse d'alimentation, soit 240 litres à l'heure, le distillat est constitué par 87 % d'isopropanol. On peut séparer l'acétone non transformée par simple distillation.

Exemple 2. — Hydrogénation de la crotonaldéhyde en butanol.

On utilise un catalyseur constitué par du cuivre déposé sur terre d'infusoires. La réduction étant

effectuée à 135° comme dans l'exemple 1, on alimente le four avec 90 litres à l'heure de crotonaldéhyde en maintenant le catalyseur à la température de 160°. La transformation en butanol est pratiquement intégrale et le condensat ne renferme que 5 à 20 grammes de butyraldéhyde par litre.

Exemple 3. — Hydrogénation de l' α -éthyle, β -propyle acroléine.

On utilise le même appareillage que dans les exemples précédents. Le catalyseur est à base d'oxyde de cuivre activé avec 1/1 000 d'oxyde de cérium. La réduction étant effectuée à 135° on alimente le four à la vitesse de 75 litres à l'heure, à 160°. La transformation en alcool éthyle hexylique est quantitative.

Exemple 4. — Hydrogénation du furfurole.

On utilise comme catalyseur du cuivre pur obtenu par réduction de l'oxyde à 140°. En opérant l'hydrogénation à la température de 170° dans le même four que dans les exemples précédents, alimenté à la vitesse de 90 litres à l'heure, la transformation est complète et il ne reste plus de furfurole dans le condensat qui est constitué par 40 % de méthylfurane et 60 % d'alcool furfurylique. A plus basse température, par exemple 140°, il n'y a pas production de méthylfurane et on obtient seulement de l'alcool furfurylique.

Enfin, si l'on envoie sur le catalyseur de l'alcool furfurylique au lieu de furfurole, on réalise à 170° sa transformation intégrale en méthylfurane.

Dans toutes ces réactions on n'observe pas de production sensible de résines ou de produits accessoires grâce à l'élimination rapide de la grande quantité de chaleur qui se dégage au cours de ces réactions d'hydrogénation, plus spécialement lors de la formation de méthylfurane.

Exemple 5. — Hydrogénation de l'acétaldéhyde.

Cette hydrogénation peut être réalisée à la température de 65°. En conséquence, après avoir effectué comme précédemment la réduction de l'oxyde de cuivre à 135-140°, on maintient dans l'espace inter-tubulaire une pression réduite correspondant à une température d'ébullition de l'eau de 65° soit 187 mm de mercure. Dans ces conditions, la transformation de l'acétaldéhyde en alcool éthylique est pratiquement complète.

RÉSUMÉ :

1° Un procédé de préparation de catalyseurs à base de cuivre et (ou) d'utilisation de ces catalyseurs pour l'hydrogénation de matières organiques, ce procédé étant caractérisé par le fait que l'on provoque un échange thermique à travers une surface de grande étendue entre l'oxyde de cuivre ou le cuivre réduit disposés sous une faible épaisseur et de l'eau ou autre liquide de forte chaleur spécifique bouillant à la température optimum à envisager pour le traitement;

2° Des modes d'exécution du procédé spécifié

sous 1°, présentant les particularités suivantes prises séparément ou selon les diverses combinaisons possibles :

a. On fait décrire à l'hydrogène un cycle fermé passant par l'espace de catalyse;

b. Pour amorcer la réaction de réduction ou d'hydrogénation on porte artificiellement le liquide à la température optimum, par exemple par injection de vapeur vive de ce liquide au sein du bain en contact avec la surface d'échange;

c. On opère la réduction de l'oxyde de cuivre à une température inférieure à 150°;

d. On effectue successivement dans le même appareillage la réduction de l'oxyde de cuivre puis l'hydrogénation de matières organiques;

e. Après avoir porté l'oxyde de cuivre à la température optimum, on fait passer sur lui un courant de gaz inerte tel que l'azote que l'on remplace graduellement par de l'hydrogène, ces gaz contribuant ainsi à l'évacuation des calories produites par la réaction;

3° Un appareillage propre à la mise en œuvre du procédé spécifié sous 1° ou 2°, appareillage comprenant un ou plusieurs tubes étroits qui sont char-

gés d'oxyde de cuivre ou de cuivre réduit, sont en contact avec un bain de liquide pourvu d'un dispositif de réglage de la pression et font partie d'un circuit fermé, branché sur une source d'hydrogène et comportant un ventilateur, un condenseur et un séparateur de liquide et de gaz;

4° Des formes de réalisation de l'appareillage spécifié sous 3° présentant les particularités suivantes prises séparément ou selon les diverses combinaisons possibles :

a. L'enceinte est pourvue d'un dispositif de chauffage tel qu'une rampe d'injection de vapeur;

b. En amont du ou des tubes est monté un dispositif d'introduction de la matière organique à hydrogéner, ce dispositif comprenant, de préférence, un vaporiseur pour les matières organiques liquides;

c. Entre la source d'hydrogène et le circuit est interposé une soupape d'admission automatique de l'hydrogène en fonction de la pression régnant dans ce circuit.

Société anonyme dite : LES USINES DE MELLE.

Par procuration :

J. GABANOVA (Cabinet ARVENGAUD jeune).

