

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 80 26624

⑤④ Catalyseurs à l'argent pour la synthèse de l'oxyde d'éthylène et de l'oxyde de propylène par un procédé régénératif.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). B 01 J 31/04; C 07 D 301/10, 303/04.

②② Date de dépôt..... 12 décembre 1970.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée :

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 24 du 18-6-1982.

⑦① Déposant : GAU Georges, résidant en France.

⑦② Invention de : Georges Gau.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire :

La présente invention concerne des catalyseurs à base d'argent qui peuvent être utilisés pour la production en phase vapeur de l'oxyde d'éthylène ou de l'oxyde de propylène à partir d'éthylène ou de propylène et d'oxygène moléculaire. Elle concerne également la mise en oeuvre de ces catalyseurs.

5 La production d'oxyde d'éthylène est généralement effectuée en phase vapeur dans des réacteurs tubulaires à lit fixe et par conséquent avec des catalyseurs supportés dont le diamètre des grains du support est relativement grand, de l'ordre de 4mm (4 000 microns). L'art antérieur préfère généralement des supports de faible surface spécifique, inférieure à $5 \text{ m}^2/\text{g}$, car la présence
10 ce d'une grande surface spécifique et de micropores favorise, à haute température, la décomposition de l'oxyde d'éthylène sur le support et, par freinage diffusionnel, la combustion de l'oxyde d'éthylène produit dans les micropores.

L'argent est déposé sous forme de cristallites sur ces supports ; le support préféré est généralement un support type "Alundum" contenant environ
15 99% d' α -alumine, de granulométrie 4 à 8 mm de diamètre, de surface spécifique inférieure à $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ et dont le diamètre moyen des pores est de l'ordre de 5 microns. Grâce aux caractéristiques de ce support et aux caractéristiques des solutions d'imprégnations utilisées il est possible d'obtenir des cristallites d'argent de diamètre uniforme et de l'ordre de 0,3 micron
20 ($3\ 000 \text{ \AA}$).

L'importance des caractéristiques des cristallites d'argent ainsi obtenus et principalement de leur taille a été mise en évidence dans les thèses de J. Wu (1973) : "The effect of cristallite size on the activity and selectivity of silver catalysts" à l'Université CORNELL (U.S.A.) et de M.M. Jarjoui (1976)
25 "Etude de l'oxydation partielle de l'éthylène au contact de catalyseurs supportés à base d'argent" à l'Université de LYON (France). Il a été ainsi démontré que les cristallites de diamètre inférieur à $1\ 000 \text{ \AA}$ sont défavorables à l'obtention d'une sélectivité élevée.

L'art antérieur préfère donc les catalyseurs à faible surface spécifique
30 des cristallites ce qui conduit à opérer le procédé à température relativement élevée pour des raisons évidentes de productivité des réacteurs.

Or il est bien connu que, tant pour l'époxydation de l'éthylène que pour l'époxydation du propylène, les températures élevées contribuent à la baisse de la sélectivité qui, dans ces conditions, dépasse rarement 75% pour l'oxyde
35 d'éthylène et est voisine de zéro pour l'oxyde de propylène.

Le demandeur a trouvé qu'il était possible, dans certaines conditions, d'effectuer un meilleur compromis entre la faible sélectivité mais grande réactivité des petits cristallites et la grande sélectivité mais faible réactivité des gros cristallites et que la mise en oeuvre de catalyseurs à
40 cristallites d'argent de faible diamètre ($80 \text{ à } 600 \text{ \AA}$) dans un procédé à

température modérée (120 à 210°C) donnait une sélectivité accrue pour les deux procédés considérés.

Ainsi dans un mode de mise en oeuvre préféré on utilise des quantités d'argent représentant 40% du poids du support ; les cristallites obtenus
5 ayant un diamètre moyen de 300 Å, la surface par unité de volume du catalyseur est 40 fois supérieure à celle d'un catalyseur à 10% d'argent et dont le diamètre des cristallites est de 3 000 Å.

Le catalyseur ainsi obtenu, comme les catalyseurs de l'art intérieur, ne peut donner des sélectivités élevées qu'en présence d'un inhibiteur ; le
10 dichloro-1,2 éthane, à une concentration maximale de 5 ppm dans le volume gazeux, est d'un emploi particulièrement intéressant. Le demandeur a également vérifié, en accord avec l'art antérieur, que l'utilisation d'un rapport oxygène/hydrocarbure faible dans le mélange réactionnel est indispensable pour obtenir des sélectivités accrues.

15 D'une manière surprenante on a trouvé que les catalyseurs à grande surface d'argent, partiellement recouverts d'ions chlore, opérant à température inférieure à 210°C, avec un gaz à rapport oxygène/hydrocarbure inférieur à 1, se recouvraient rapidement de dépôts organiques qui nuisent à l'obtention d'une activité et d'une sélectivité satisfaisantes. Dans les conditions modé-
20 rées rendues possibles par le gain de surface et qui auraient dû permettre de retrouver une sélectivité très élevée, même avec des cristallites de petit diamètre, le catalyseur n'est donc pas autonettoyant, ce qui réduit le gain dû à la grande surface. Ce phénomène est particulièrement marqué lorsque l'hydrocarbure est le propylène ; à 180°C uniquement du gaz carbonique et de
25 la vapeur d'eau sont produits et en quantité relativement faible .

Or on a trouvé que le catalyseur pouvait récupérer une grande partie de son activité et de sa sélectivité initiales par traitement périodique soit à l'hydrogène soit à l'oxygène, c'est à dire par élimination partielle ou totale des résidus organiques ; l'efficacité de cette réactivation est d'autant
30 plus grande que sa fréquence est plus élevée, cette réactivation devant être effectuée au moins une fois par minute, c'est à dire après une durée de fonctionnement du catalyseur, variable suivant les conditions opératoires, comprise entre 5 secondes et 1 minute. La réactivation fréquente du catalyseur ne peut pas être effectuée de façon efficace dans un réacteur à lit fixe
35 constitué par des grains de support de gros diamètre (4 mm ou plus) et de grande surface spécifique interne ; le freinage diffusionnel nuirait en effet à la propagation rapide des fronts de concentration et provoquerait un mélangeage important des gaz. Il est donc considéré comme indispensable d'avoir recours aux techniques de la fluidisation gaz-solide c'est à dire à des
40 techniques voisines de celles utilisées pour la combustion des résidus carbonés

des catalyseurs dans certains procédés de craquage catalytique de produits lourds pétroliers.

Une autre raison très importante conduit à choisir les techniques de la fluidisation : le catalyseur à grande surface d'argent ne peut être préparé, 5 comme il sera indiqué dans ce qui suit, que par utilisation de supports à grande surface spécifique interne. Même à température modérée une chute de la sélectivité est inévitable, par suite du freinage diffusionnel, dans les micropores d'un grain de catalyseur de diamètre supérieur à 0,5 mm. Le demandeur considère donc que l'invention qui consiste à réactiver périodiquement, 10 par élimination de dépôts organiques, un catalyseur à grande surface d'argent opérant dans des conditions de faible autonettoyage - basse température, catalyseur partiellement recouvert de chlore, faible rapport O_2 /hydrocarbure dans le mélange réactionnel - doit être mise en oeuvre dans un ou plusieurs réacteurs fluidisés avec circulation du catalyseur de la zone de réaction 15 vers la zone de régénération et inversement.

De nombreux matériaux, de diamètre inférieur à 0,5 mm, peuvent être choisis comme support des catalyseurs de l'invention. Ces matériaux doivent être résistants à l'attrition et posséder de bonnes propriétés de fluidisation. On utilise de préférence, comme cela est connu dans l'art de la 20 fluidisation, des particules sphériques dont la distribution des diamètres varie de manière continue de 20 microns à 120 microns.

Le matériau choisi doit avoir une grande surface spécifique interne pour qu'il soit possible de disperser des quantités relativement importantes d'argent sous la forme de cristallites de petit diamètre ; cette surface 25 doit être comprise entre $5 \text{ m}^2/\text{g}$ et $400 \text{ m}^2/\text{g}$ de support et de préférence entre $10 \text{ m}^2/\text{g}$ et $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Il est par ailleurs important que sa porosité apparente soit élevée, égale ou supérieure à 50% en volume, c'est à dire qu'un réseau de macropores favorise à la fois l'imprégnation du catalyseur lors de sa fabrication et la diffusion des réactifs gazeux lors de la réaction.

30 Une troisième condition à laquelle doit satisfaire le matériau est qu'il soit compatible avec la réaction d'époxydation proprement dite ; c'est ainsi que les trois matériaux suivants :

- Silice-alumine (catalyseur de craquage catalytique) de diamètre moyen 60 microns et de surface spécifique $400 \text{ m}^2/\text{g}$,
- 35 - Alumine γ (Sphérolite SAP de la Société Rhône-Poulenc) de diamètre moyen 60 microns et de surface spécifique $350 \text{ m}^2/\text{g}$,
- Gel de Silice (Société Rhône-Poulenc) broyé et tamisé, diamètre moyen 70 microns, surface spécifique $475 \text{ m}^2/\text{g}$

n'ont pas donné de résultats satisfaisants ; les catalyseurs préparés 40 avec ces supports n'ont pas permis d'obtenir des sélectivités en oxyde

d'éthylène supérieures à 30%, dans les meilleures conditions opératoires.

Les raisons permettant d'expliquer les mauvaises performances de ces matériaux dans les conditions opératoires de l'invention (températures modérées, absence de freinage diffusionnel, réactivation périodique du catalyseur) sont
5 inconnues.

De manière surprenante on a trouvé que deux matériaux (silice et alumine traitées à haute température) sont de très bons supports pour ces catalyseurs d'époxydation de l'éthylène et du propylène à grande surface d'argent.

Le premier est le "SPHEROSIL" de la Société Rhône-Poulenc, dont les
10 billes de silice sont sphériques et la granulométrie comprise entre 20 microns et 120 microns. Ce matériau a un volume poreux de $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ (porosité apparente 70%) et est commercialisé sous six dénominations correspondant à des surfaces variant de $10 \text{ m}^2/\text{g}$ à $400 \text{ m}^2/\text{g}$. Quelle que soit sa surface interne ce matériau peut être utilisé tel quel sans subir de traitement thermique préliminaire.

15 Le deuxième est une alumine α de grande surface spécifique préparée d'après la technique décrite dans le brevet U.S. 4.169.883 : un échantillon de "SPHERALITE" SAP de la Société Rhône Poulenc, dont les billes d'alumine γ sont sphériques, la granulométrie comprise entre 20 microns et 120 microns et la surface interne égale à $350 \text{ m}^2/\text{g}$ est imprégné par une solution concentrée
20 de saccharose, porté à 1150°C sous atmosphère réductrice puis oxydé à 680°C en présence d'air. La surface spécifique de l'alumine obtenue est $33 \text{ m}^2/\text{g}$ (B.E.T.).

La méthode d'imprégnation de ces supports est importante également pour l'obtention de cristallites d'argent de petit diamètre et à diamètre uniforme.

25 Dans un mode de mise en oeuvre préféré on utilise une solution d'imprégnation qui contient :

- a) un sel d'argent d'un acide carboxylique
- b) une amine organique
- c) un sel d'un métal alcalino-terreux (baryum ou calcium) ou un sel
30 d'un métal alcalin (sodium, potassium ou césium).
- d) une faible quantité d'eau qui permet de dissoudre le sel précédent dans l'amine.

Le sel d'argent peut être le formiate, le lactate, l'oxalate, l'acétate, le benzoate d'argent, ou tout autre sel carboxylique. L'amine organique peut
35 être la pyridine, la quinoléine, la N,N,N',N', tetraméthyléthylène-diamine, la N,N,N',N'',N'', pentaméthyl-diéthylène-triamine, la triéthylamine, ou toute autre amine aliphatique, aromatique, hétérocyclique ayant un pouvoir dissolvant suffisant pour le sel d'argent et pour la solution aqueuse du sel alcalin ou alcalino-terreux.

40 Le sel de métal alcalin ou alcalino-terreux peut être l'acétate, l'oxalate,

le cyclohexane butyrate c'est à dire de préférence un sel d'acide carboxylique plus facile à dissoudre dans l'amine organique. Lorsqu'un sel de métal alcalino-terreux est choisi, la quantité utilisée correspond à un pourcentage pondéral de ce métal, par rapport à l'argent, compris entre 5 et 20%. Ce pourcentage est compris entre 0,01 et 0,5% lorsqu'on utilise un sel de métal alcalin.

L'eau peut être utilisée pour dissoudre ce sel avant mélange dans la solution du sel d'argent dans l'amine organique. Après mélange la solution finale doit être limpide et homogène.

10 Le choix du sel d'argent, de l'amine organique et de l'anion du sel alcalin ou alcalino-terreux ne sont pas très critiques ; la combinaison préférée est celle qui permet d'obtenir une solution limpide avec le minimum d'eau.

On peut imprégner le support par la solution à l'évaporateur rotatif sous vide, après avoir séché le support. Un préconditionnement à 280°C sous azote est ensuite effectué et le catalyseur est prêt pour son introduction dans le réacteur.

Le réacteur qui permet d'effectuer la réaction et de transférer rapidement ce catalyseur très fin à travers plusieurs zones - régénération, purge, réactivation réductrice ou oxydante - peut être de l'un des types décrits dans les brevets U.S., 3.669.877 et U.S., 4.152.293. Le Réacteur Multitubulaire à Transport Pneumatique, décrit pour la première fois au Congrès International de Fluidisation de Toulouse (Octobre 1973) organisé par la Société de Chimie Industrielle, est nettement préféré. Son fonctionnement peut être simulé avec précision à l'aide du réacteur d'étude à deux tubes décrit par H. DE LASA et G. GAU (Chemical Engineering Science 28, p. 1875, 1973) et dont le dessin annexé permet de comprendre le fonctionnement.

Le tube de réaction 1 est alimenté en réactifs par la tubulure 2 ; une tubulure 3 et une plaque de fluidisation permettent de fluidiser le catalyseur à l'aide du gaz de régénération - hydrogène ou oxygène - ou d'un gaz inerte. Allégée par le gaz de réaction, la suspension gaz-solide circule rapidement à travers le tube 1 ; le gaz est séparé du catalyseur dans la chambre 4, à l'aide des filtres 5. Le catalyseur descend ensuite dans le tube 6 après avoir été purgé des gaz contenus dans ses pores ou adsorbés à sa surface par un débit de vapeur d'eau alimenté par la tubulure 7. La chaleur de réaction est éliminée et la température contrôlée à l'aide d'un fluide caloporteur circulant dans la double enveloppe 8. Une prise d'échantillon 9 permet, par dosage de la teneur en anhydride carbonique, de déterminer l'efficacité de la régénération du catalyseur.

40 Le réacteur multitubulaire industriel serait constitué de tubes dont la

longueur pourrait atteindre 10m et le diamètre 0,2 m. Le réacteur d'étude est constitué de deux tubes de 4m de long et 0,02 m de diamètre. Le temps de séjour du gaz dans le tube de réaction a été choisi égal à 4 secondes, celui du catalyseur égal à 10 secondes dans le tube de réaction et à 5 secondes dans la chambre de régénération.

La préparation des catalyseurs selon la présente invention, ainsi que la production d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, dans un réacteur à transport pneumatique à deux tubes vont être illustrées par les exemples non limitatifs suivants :

10 Exemple I

Un catalyseur A selon la présente invention est préparé comme suit. Comme support pour le catalyseur on utilise le "SPHEROSIL" XOB 030 de la Société Rhône-Poulenc, de granulométrie 20 microns - 120 microns et de surface spécifique $50 \text{ m}^2/\text{g}$. On l'imprègne à l'évaporateur rotatif sous vide avec une solution de formiate d'argent dans la pyridine de molarité 1, obtenue par addition d'un léger excès d'acide formique à la suspension d'oxyde d'argent ; le baryum est ajouté sous forme d'une solution d'acétate de baryum dans l'eau. La solution d'imprégnation contient ainsi 10% d'eau en poids. Le catalyseur obtenu après séchage sous vide et conditionnement de 5 heures à 20 280°C sous atmosphère d'azote contient 38% d'argent et 4,1% de baryum.

L'examen au microscope électronique permet de vérifier que la granulométrie des particules d'argent est relativement homogène et que leur diamètre moyen est de 300 Å.

Ce catalyseur est chargé dans le réacteur d'étude qui fonctionne dans les conditions de temps de séjour définies plus haut, à une pression voisine de la pression atmosphérique, avec un débit de réactifs de 650 l/h et un débit de gaz de régénération de 15 l/h.

Les résultats obtenus pour la production de l'oxyde d'éthylène et de l'oxyde de propylène, suivant la nature du gaz utilisé dans la chambre de régénération sont indiqués dans le Tableau I :

Tableau I

	Réactifs	Température	gaz de Régénération	conversion de l'hydrocarbure	sélectivité en époxyde
35	Ethylène 85% + Oxygène 15%	180°C	H ₂	3,8%	91%
	id.	id.	O ₂	4,2%	89%
	id.	id.	N ₂	0,4%	78%
40	Propylène 85% + Oxygène 15%	160°C	H ₂	2,2%	59%
	id.	id.	O ₂	2,7%	46%
	id.	id.	N ₂	0,2%	négligeable

Le gaz de régénération contenait dans les six expériences indiquées 2 ppm de dichloro 1,2-éthane. L'analyse des gaz soutirés à la prise d'échantillon 9 montre que l'hydrogène aussi bien que l'oxygène utilisés comme gaz de régénération produisait du gaz carbonique qui provient donc bien de la décom-
5 position de résidus organiques non désorbables par la vapeur d'eau ; l'essai de comparaison avec l'azote ne permet de détecter le gaz carbonique qu'à l'état de traces.

On constate que cette décomposition des résidus organiques - régénération permet d'améliorer l'activité du catalyseur et la sélectivité de la réaction.
10 La sélectivité indiquée dans le Tableau I représente le pourcentage des moles d'hydrocarbure ayant réagies qui sont transformées en époxyde.

Exemple II

Un catalyseur B selon la présente invention est préparé comme suit. Comme support pour le catalyseur on utilise la "SPHERALITE" SAP de la Société Rhône Poulenc traitée à haute température après imprégnation par une solution
15 de saccharose comme indiquée plus haut. Le sel d'argent est remplacé par l'acétate d'argent et le sel de baryum par le nitrate de césium. La méthode de préparation restant identique à celle du catalyseur A, le catalyseur préconditionné contient 35% d'argent en poids et 0,05% de césium en poids ;
20 ses cristallites d'argent ont un diamètre moyen de 220 Å.

Les essais effectués dans les conditions de l'exemple précédent donnent:

Réactifs	Gaz de régénération	Conversion	Sélectivité
$C_2H_4 + O_2$	H_2	2,5%	88%
"	O_2	3,0%	87%
$C_3H_6 + O_2$	H_2	2,5%	53%
"	O_2	1,8%	37%

Exemple III (Comparatif)

Le support de l'exemple I est remplacé par de l'alumine SA 5151 de la Société Norton et dont la surface spécifique est de $0,20 \text{ m}^2/\text{g}$. Avant imprégnation ce
30 matériau est broyé et tamisé à un diamètre inférieur à 150 microns. La composition de la solution est identique à celle de l'exemple I mais, en conformité avec l'art antérieur, on réduit les quantités de sels. Le catalyseur préconditionné contient 11% d'argent et 0,9% de baryum ; ses cristallites
35 ont un diamètre moyen de 3000 Å. Les résultats obtenus dans le réacteur d'étude sont indiqués dans le Tableau II .

Ce catalyseur a donc une réactivité trop faible à basse température et, à haute température, la régénération n'améliore pas ses performances, soit parce qu'il est suffisamment autonettoyant à cette température, soit parce
40 que dans ces conditions la fréquence du nettoyage est insuffisante.

Tableau II

Réactifs	Température	gaz de Régénération	conversion de l'hydrocarbure	Sélectivité en époxyde
C_2H_4 85% + O_2 15%	180°C	O_2	négligeable	
id	230°C	H_2	1%	78%
id	230°C	O_2	1,1%	76%
id	230°C	N_2	1%	76%
C_3H_6 85% + O_2 15%	230°C	O_2	négligeable	

10 Exemple IV (comparatif)

Le catalyseur A est utilisé dans les mêmes conditions de l'exemple I, mais avec un mélange de réactifs riche en oxygène et une température plus élevée:

Tableau III

Réactifs	Température	gaz de Régénération	conversion de l'hydrocarbure	Sélectivité en époxyde
C_2H_4 2% + Air 98%	190°C	H_2	1,4%	65%
id	id	O_2	1,5%	64%
id	id	N_2	1,5%	65%
C_3H_6 2% + Air 98%	190°C	H_2	3,8%	négligeable
id	id	O_2	4,2%	négligeable
id	id	N_2	1,2%	négligeable

25 La mesure de la teneur en anhydride carbonique à la prise d'échantillon 9 montre que dans ces conditions le catalyseur est autonettoyant pour la production d'oxyde d'éthylène mais seulement partiellement autonettoyant pour la production d'oxyde de propylène.

- REVENDEICATIONS -

- 1 - Des catalyseurs à base d'argent caractérisés en ce qu'ils ont une grande surface d'argent par unité de poids du catalyseur par suite de l'utilisation d'un rapport pondéral argent/support réfractaire compris entre 20% et 60% et de cristallites d'argent de diamètre moyen compris entre 80 et 600 Å.
- 5 2 - Des catalyseurs selon la revendication 1 préparés par imprégnation de supports réfractaires poreux dont la surface spécifique interne est comprise entre 5 m²/g et 400 m²/g et de préférence entre 10 m²/g et 100 m²/g.
- 3 - Des catalyseurs selon la revendication 2 caractérisés en ce que le support est une silice traitée à haute température ou une alumine contenant
- 10 plus de 95% d' α alumine.
- 4 - Des catalyseurs selon les revendications 2 et 3 caractérisés en ce que le support a un diamètre inférieur à 300 microns et de bonnes propriétés de fluidisation.
- 5 - Des catalyseurs selon les revendications 1 et 4 préparés avec une
- 15 solution d'imprégnation contenant des sels d'argent et des sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux solubilisés dans un solvant amine organique + eau contenant moins de 20% d'eau en poids.
- 6 - Des catalyseurs selon la revendication 5 caractérisés en ce que le sel d'argent est un sel d'acide carboxylique.
- 20 7 - Des catalyseurs selon la revendication 5 caractérisés en ce que le rapport pondéral du métal alcalino-terreux à l'argent est compris entre 5% et 20%.
- 8 - Des catalyseurs selon la revendication 5 caractérisés en ce que le rapport pondéral du métal alcalin à l'argent est compris entre 0,01 et 0,5%.
- 25 9 - L'utilisation de ces catalyseurs dans des procédés de synthèse de l'oxyde d'éthylène ou de synthèse de l'oxyde de propylène à des températures inférieures à 210°C et avec un mélange réactionnel caractérisé par un rapport volumique oxygène/hydrocarbure inférieur à 1.
- 10 - Des procédés de synthèse de l'oxyde d'éthylène et de l'oxyde de
- 30 propylène selon la revendication 9, caractérisés en ce que le réacteur utilisé permet la circulation du catalyseur dans plusieurs zones et notamment une zone de réaction et une zone de régénération.
- 11 - Des procédés selon les revendications 9 et 10 caractérisés en ce que la régénération est effectuée par mise en contact du catalyseur avec de
- 35 l'hydrogène ou de l'oxygène.
- 12 - Des procédés selon les revendications 9 à 11 caractérisés en ce que le temps de séjour moyen du catalyseur dans la zone de réaction est compris entre 5 secondes et 60 secondes.
- 13 - Des procédés d'après les revendications précédentes caractérisés par
- 40 l'utilisation du Réacteur Multibubulaire à Transport Pneumatique.

02. 4/4

