

N° 1.044.626

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 62.686

sub number.



Procédé pour l'obtention de produits à haute teneur en composés oxygénés, par hydrogénation de l'oxyde de carbone.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT et Société dite : LURGI GESELLSCHAFT FÜR WÄRMETECHNIK M. B. H. résidant en Allemagne.

(Brevet principal pris le 20 mars 1951.)

Demandée le 9 avril 1952, à 13<sup>h</sup> 35<sup>m</sup>, à Paris.

Délivrée le 2 février 1955. — Publiée le 16 juin 1955.

(Demande de brevet additionnel déposée en Allemagne le 12 avril 1951, au nom de Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.)

Dans le brevet principal, on a décrit un procédé pour l'obtention de produits à haute teneur en composés oxygénés par hydrogénation de l'oxyde de carbone. On conduit la synthèse en présence de catalyseurs au fer de telle sorte que des gaz de synthèse, qui contiennent, pour un volume d'oxyde de carbone au moins 1,2 de préférence 1,5-2 volumes d'hydrogène, passent sur des catalyseurs au fer obtenus par précipitation, imprégnés d'alcali qui possèdent une composition spéciale.

On a trouvé que des produits à haute teneur en composés oxygénés peuvent être obtenus par hydrogénation de l'oxyde de carbone en présence de catalyseurs au fer obtenus par précipitation, imprégnés d'alcali, suivant le brevet principal, lorsque l'on emploie des gaz de synthèse, qui contiennent, pour un volume d'oxyde de carbone, moins de 1,2 volume d'hydrogène.

Le mode opératoire suivant l'invention présente, dans de nombreux cas, des avantages sensibles, d'une part la formation de méthane et aussi la formation d'hydrocarbures en C<sub>2</sub> qui, en général, sont indésirables, sont essentiellement diminuées. En outre, le rendement en composés à poids moléculaire élevé, bouillant au-dessus d'environ 320°, est augmenté. En même temps, il y a une augmentation notable de la proportion d'ester surtout dans les zones d'ébullition plus élevées. C'est précisément ces esters à poids moléculaire élevé qui sont particulièrement précieux pour différents emplois techniques. Ils peuvent, après séparation correspondante des composés, qui les accompagnent surtout les hydrocarbures être envoyés directement pour une utilisation ultérieure. Cependant,

si on attache une valeur particulière à l'obtention de quantités plus grandes d'alcools à poids moléculaire élevé, on peut obtenir facilement ces alcools par saponification des esters, de la manière habituelle, par exemple en utilisant des acides ou des agents alcalins, sous la pression normale ou sous pression élevée. On a même constaté que les composants acides de ces esters sont principalement les acides acétique et propionique de telle sorte que, ainsi à partir des esters à poids moléculaires élevés, on peut obtenir des alcools comportant 2 à 3 carbones en moins. L'emploi de gaz riches en oxyde de carbone est particulièrement important parce que, par suite du développement des procédés modernes d'obtention de gaz, on obtient, à partir du charbon, avec emploi de vapeur d'eau et d'oxygène, des gaz relativement riches en oxyde de carbone dont la transformation en gaz riches en hydrogène entraîne des pertes.

Exemple. — A partir d'une solution des nitrates des métaux correspondants, on précipite, à l'aide d'une solution bouillante de carbonate de sodium, un catalyseur au fer qui contient 100 parties de fer (Fe), 5 parties de cuivre (Cu), 10 parties de chaux (CaO), ainsi que 10 parties de kieselguhr. Une fois la précipitation terminée, la valeur du pH est de 9,2. La masse précipitée est envoyée immédiatement après, dans un filtre-pressé et là, séparée par filtration de la liqueur mère. Le gâteau de filtration est lavé partiellement à l'aide d'eau distillée (eau de condensation) pour l'amener à une teneur en alcali restante de 8,4 %, exprimée en K<sub>2</sub>O et rapportée au Fer présent. La masse partiellement lavée est préalablement

séchée jusqu'à une teneur restante en eau de 60 % et moulée, dans une presse à filer, en fils de 3,5 mm de diamètre. Le catalyseur moulé de cette façon est alors séché finalement à 110°, broyé et tamisé.

Dans un appareil de réduction approprié, on soumet à la réduction, avec un mélange de gaz contenant 75 % d'hydrogène et 25 % d'azote, à 310°, avec une vitesse linéaire des gaz qui, mesurée à froid, est de 1,20 m/sec. La réduction dure 90 minutes. Le catalyseur réduit contient 70 % de fer libre, rapportés à la teneur totale en fer.

Sur ce catalyseur, comme on l'a décrit dans l'exemple 1 de la demande principale, on fait passer un gaz qui se compose de 45 %, en volume, d'oxyde de carbone, 43 % en volume, d'hydrogène et 12 %, en volume, de gaz carbonique, azote et méthane. A une température de 212°, on obtient un taux de transformation de 56 % de  $\text{CO} + \text{H}_2$ . La formation de méthane, ainsi que la formation d'hydrocarbures en  $\text{C}_2$ , retombe alors à environ 8 %, contre environ plus de 18 % dans le mode opératoire analogue avec le gaz de synthèse de la demande principale.

L'analyse du produit liquide donne une teneur de 27 % en produits passant au-dessus de 320°

contre 13 % dans l'exemple 1 du brevet principal. Sur ces 27 %, il y a 40 % sous forme d'esters à poids moléculaire élevé, dont on peut obtenir, par saponification avec par exemple une lessive de potasse, 35 % sous forme d'alcools à poids moléculaire élevé.

#### RÉSUMÉ

La présente addition a pour objet des perfectionnements au procédé pour la préparation de produits à teneur élevée en composés oxygénés par hydrogénation de l'oxyde de carbone en présence de catalyseurs au fer obtenus par précipitation, imprégnés d'alcalis suivant le brevet principal, perfectionnements caractérisés par le fait que l'on emploie des gaz riches en oxyde de carbone qui contiennent, pour un volume d'oxyde de carbone, moins de 1,2 volume d'hydrogène.

Société dite :

RÜHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

et Société dite :

LURGI GESELLSCHAFT FÜR WÄRMETECHNIK M. B. H.

Par procuration :

G. BEAU DE LOMÉNIS, André ARMENGARD & G. HOSSARD.