

BREVET D'INVENTION

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 1.065.567



Procédé pour l'obtention de produits d'hydrogénation de l'oxyde de carbone.

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

Demandé le 21 juillet 1952, à 13^h 35^m, à Paris.

Délivré le 13 janvier 1954. — Publié le 26 mai 1954.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 21 juillet 1951, au nom de Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT. — Déclaration des déposants.)

Dans l'hydrogénation d'oxyde de carbone par voie catalytique à l'aide d'hydrogène ou de gaz contenant de l'hydrogène, on a déjà décrit l'addition d'ammoniac au gaz de synthèse, en travaillant aussi bien à la pression normale que sous pression. Dans les produits primaires d'une synthèse ainsi conduite on a pu déceler la présence de certaines quantités de composés azotés, principalement d'amines primaires. La formation d'alcools et d'autres composés oxygénés ne put jusqu'à maintenant être constatée qu'en faible quantité.

La demanderesse a découvert la possibilité, en employant certains types de catalyseurs, d'obtenir des produits primaires renfermant, à côté d'une certaine teneur en oléfines et en composés azotés, une proportion relativement élevée de composés oxygénés, principalement des alcools.

Ce procédé d'obtention de produits d'hydrogénation de l'oxyde de carbone avec une teneur de plus de 20 % en composés oxygénés et de plus de 10 % en amines, avec un pourcentage élevé en oléfines dans les autres produits de synthèse, peut être réalisé en présence de catalyseurs au fer, entre 1 et 100 atm environ, de préférence entre 5 et 40 atm, les catalyseurs n'ayant aucun support ou seulement de faibles quantités, avec des gaz de synthèse renfermant, pour 1 partie en volume d'oxyde de carbone, environ de 0,5 à 6 parties en volume d'hydrogène, si l'on ajoute au gaz de synthèse de petites quantités, de préférence de 0,5 à 2 % en volume, de composés à réaction alcaline gazeux dans les conditions de la synthèse, de préférence d'ammoniac ou de ses dérivés tels que la méthylamine, et si l'on a réduit les catalyseurs au fer utilisés jusqu'à une teneur en fer libre supérieure à 60 %, et de préférence supérieure à 80 %.

Il s'est montré particulièrement avantageux, pour avoir un rendement accru en esters au lieu d'alcools, d'imprégner les catalyseurs répondant à la composition indiquée, partiellement ou exclusivement, par

exemple de phosphates, borates, tungstates alcalins, spécialement de sels d'acides non volatils. Toutefois, la substance alcaline est en général introduite dans le catalyseur sous forme d'un sel d'un acide volatil ou se décomposant au cours de la réduction ou de la synthèse, ou bien sous forme d'hydroxyde.

En ce qui concerne la durée de vie et l'activité des catalyseurs au fer utilisés, il est particulièrement avantageux de les sécher avant réduction entre 80 et 150°, de préférence à 110°, jusqu'à une teneur en eau résiduelle de 4 à 7 % en poids.

Se sont montrés de même spécialement actifs les catalyseurs obtenus par réduction de composés oxygénés appropriés, entre 200 et 400° environ, à l'aide de gaz réducteurs circulant à des vitesses d'au moins 30 à 50 cm/sec, de préférence de 100 à 200 cm/sec environ, vitesses linéaires et mesurées à froid. Le traitement avec des gaz riches en oxyde de carbone s'est révélé particulièrement favorable pour cette réduction.

On a pu remarquer que les catalyseurs à teneur en cuivre supérieure à 15 %, de préférence comprise entre 15 et 50 %, favorisent spécialement la formation de produits oxygénés et permettent de conduire la synthèse à des températures relativement basses.

Il en va de même avec les catalyseurs dont les diamètres de grains sont inférieurs à 2 mm, et de préférence compris entre 0,5 et 1,9 mm, et dont la grosseur de grains est la plus uniforme possible (tolérance d'environ 0,3 mm). Il est utile avec ces catalyseurs de faire circuler les gaz de synthèse de bas en haut à travers la couche de catalyseur.

Jusqu'ici, on n'a proposé que très rarement de précipiter des catalyseurs à partir de solutions de sulfates. Le mode opératoire suivant l'invention peut être conduit aussi avec des catalyseurs qui ont été précipités à partir de solution de sulfates et au cours de la précipitation desquels environ 10-50 %, de préférence environ 25-35 % du fer présent, ont été transformés en fer trivalent, tandis que le lavage du

précipité obtenu est réalisé de préférence en utilisant des composés échangeurs d'ions, de préférence des composés facilement solubles de l'ammoniaque. Le lavage, le pré-séchage et le séchage doivent avoir lieu, conformément au but poursuivi, en introduisant abondamment de l'air pour obtenir une oxydation supplémentaire du fer divalent encore présent en fer trivalent. Dans chaque cas, il faut qu'il y ait, avant la réduction, plus de 70 %, de préférence plus de 80 % du fer total sous forme de fer trivalent. Il est avantageux d'augmenter la concentration des composés échangeurs d'ions dans l'eau de lavage au cours du lavage pour obtenir, avec des quantités d'eau de lavage faible, l'effet de lavage maximum. En général les eaux de lavage à employer contiennent avantageusement des composés échangeurs d'ions à la dose de 0,2 à 20 % de préférence 0,2 à 2 %.

La conduite de la synthèse elle-même doit être réalisée d'une manière économisant le catalyseur en une seule passe, cependant avantageusement avec recyclage. Pour un volume de gaz de synthèse frais, on utilise alors 1 à 10 parties de gaz de recyclage, de préférence 3-5 parties.

Le débit de gaz doit être en général compris entre 10 et 1 000 volumes de gaz frais par volume de catalyseur et par heure.

Il est avantageux dans certains cas particuliers d'opérer avec une température de catalyseur croissant dans la direction du courant de gaz.

Le mode opératoire suivant l'invention peut être réalisé non seulement avec des catalyseurs disposés de manière fixe mais aussi pour la synthèse en phase liquide. Un mode de travail, comme c'est le cas dans le procédé dit en lit fluidifié, c'est-à-dire la conduite en phase gazeuse dans une couche de catalyseur finement divisé formant un lit en mouvement tourbillonnaire est possible.

Exemple 1. — A partir d'une solution bouillante contenant 40 g de fer ainsi que 12 g de cuivre, on précipite, en faisant couler dans une solution également bouillante de carbonate de sodium (101 g de carbonate de sodium par litre) à pH 9,2, un catalyseur. La masse de catalyseur filtrée est débarrassée, par lavages répétés avec de l'eau de condensation, de l'excès d'alcali et ensuite imprégnée avec du carbonate de potassium de telle sorte qu'il y ait, pour 100 parties de fer, 8 parties, en poids, de carbonate de potassium, exprimé en K_2O . La masse séchée et lavée a une grosseur de grain comprise entre 1 et 3,0 mm.

La réduction est conduite à une température de 320° en utilisant un mélange formé de 75 % d'hydrogène et 25 % d'azote et avec une vitesse de gaz linéaire de 1,4 m. La durée de réduction s'élève à cent vingt minutes; le taux de réduction est de 65 % en fer métallique.

Sur ce catalyseur, on fait passer, sous une pression de 30 atm, par litre de catalyseur et par heure,

100 l d'un gaz à l'eau qui contient 2 % de NH_3 , et on obtient ainsi à une température de 183°, un taux de transformation de 56 % en $CO + H_2$.

Le traitement du produit de synthèse obtenu donne, à côté de 17 % de composés azotés, qui sont surtout des amines aliphatiques primaires, 35 % de composés oxygénés, principalement des alcools aliphatiques primaires. La teneur en oléfines dans les hydrocarbures restants est, dans la zone d'ébullition de l'essence, de 65 % et, dans la zone d'ébullition des huiles Diesel, de 50 %.

Si le même catalyseur travaille avec la quantité double de gaz, on obtient alors, à 196°, un taux de transformation $CO + H_2$ de 50 %.

Avec un débit de gaz triple, pour une température de 210°, on obtient un taux de transformation $CO + H_2$ de 55 %.

Le rendement en composés azotés et en composés oxygénés diminue un peu dans ces conditions.

Exemple 2. — Dans une solution bouillante de carbonate de sodium, contenant 100 g de CO_3Na_2 par litre, on fait couler une solution aqueuse de nitrate de fer et de nitrate de cuivre de même concentration que celle de l'exemple 1. La bouillie de catalyseur précipité est, après filtration, partiellement lavée avec de l'eau de condensation chaude, de telle sorte qu'il reste finalement 8 parties d'alcali exprimé en K_2O et rapporté à 100 parties de fer. La masse est moulée, séchée à 105° et tamisée pour avoir des grains compris entre 1,5 et 3 mm.

La réduction a lieu à 310°, avec de l'hydrogène, avec une vitesse linéaire de gaz (mesurée à froid) de 1,5 m, pendant quatre-vingt-dix minutes. Le taux de réduction est de 70 % de fer métallique.

Sous une pression de synthèse de 30 atm, on fait passer à 190°, avec un débit de 100 l par litre de catalyseur et par heure, un mélange de gaz à l'eau avec 2 % de NH_3 . Le taux de transformation $CO + H_2$ est de 60 %. Le traitement des produits de synthèse donne, à côté de 15 % de composés azotés principalement des amines primaires, 39 % de composés oxygénés, principalement des alcools aliphatiques primaires.

Exemple 3. — On prépare un catalyseur comme dans l'exemple 1; le rapport fer : cuivre est de 100 : 10. L'imprégnation a lieu en utilisant du phosphate de potassium primaire de telle sorte qu'on ait dans le catalyseur, pour 100 parties de Fe, 8 parties de phosphate de potassium exprimé en K_2O . Dans les conditions de réduction et de synthèse de l'exemple 1 on obtient, pour un débit de 100 l par litre de catalyseur et par heure, un taux de transformation $CO + H_2$ de 53 %. La proportion de composés azotés, principalement des amines aliphatiques primaires, est de 12 % à côté de 50 % de composés oxygénés, principalement des alcools aliphatiques.

Exemple 4. — Une solution comprenant du sulfate de fer et du sulfate de cuivre qui contient, pour

100 parties de fer, 5 parties de cuivre et dont la concentration est de 40 parties de fer dans 1 000 parties d'eau, est portée à l'ébullition et précipité, à chaud, en la faisant couler dans une solution de carbonate de sodium à 30° (concentration 90 g de CO_3Na_2 par litre). Pendant la précipitation, on insuffle de l'air. La quantité d'air est de 600 l pour 25 g de fer, le temps de soufflage trois minutes trente secondes. Tout de suite après, le précipité est débarrassé, par filtration, d'une manière poussée, de la liqueur mère et d'abord lavé deux fois avec une quantité d'eau de condensation bouillante correspondant à 12 fois la quantité de fer présent. Finalement la masse de catalyseur est encore lavée trois fois par mise en suspension dans une solution de carbonate d'ammonium qui contient 5-10 g de carbonate d'ammonium dans 1 500 cm^3 . Pour 25 g de fer, on utilise trois fois 1 500 cm^3 d'eau de lavage. Après le dernier lavage, la teneur en soufre dans le catalyseur terminé n'est plus que de 0,02 %. Sur le fer total, il y a maintenant 28 % sous forme de Fe^{III} le reste étant à l'état de Fe^{II} . La masse de contact est ensuite imprégnée dans une solution de carbonate de potassium de telle sorte qu'il y ait, pour 100 parties de fer, 8 parties d'alcali exprimées en K_2O .

Le catalyseur, séché à 110°, pendant vingt-quatre heures, dans un courant d'air, broyé à une grosseur de grain de 2-4 mm possède alors une teneur en Fe^{III} de 88 %. Il est ensuite soumis à la réduction à 300°, pendant une heure, avec un mélange formé de 75 % d'hydrogène et 25 % d'azote en opérant avec des vitesses linéaires de gaz de 1,4 m (mesurées à froid). Le catalyseur possède alors un taux de réduction de 68 % de fer libre.

Si l'on fait passer sur ce catalyseur, avec un débit de 100 l par litre de catalyseur et par heure, sous une pression de synthèse de 30 atm et à une température de synthèse de 192°, un gaz formé de 35 parties de CO , 55 parties de H_2 , 2 % d'ammoniac, le reste étant du gaz carbonique, de l'azote et du méthane, on obtient un taux de transformation de $\text{CO} + \text{H}_2$ de 65 %. Dans le traitement du produit résultant, on obtient, outre 13 % de composés azotés, principalement des amines primaires, 33 % de composés oxygénés, principalement des composés aliphatiques primaires.

RÉSUMÉ

La présente invention a pour objet un procédé pour l'obtention de produits d'hydrogénation de l'oxyde de carbone avec une teneur de plus de 20 % en composés oxygénés à côté de plus de 10 % d'amines et une teneur élevée en oléfines dans les produits de synthèse, par hydrogénation de l'oxyde

de carbone en présence de catalyseurs au fer précipités à des pressions d'environ 1-100, de préférence 10-30 atm, avec des gaz de synthèse qui contiennent, pour 1 volume d'oxyde de carbone, de 0,5 à 6 volumes d'hydrogène, les catalyseurs étant éventuellement activés par du cuivre, de l'argent ou des métaux des groupes 2 à 7 du système périodique, et offrant une teneur en oxyde alcalin comprise entre 1 et 15 %, de préférence entre 5 et 10 %, calculée en K_2O et rapportée au poids de fer, caractérisé par les points suivants considérés isolément ou en combinaison :

1° On ajoute au gaz de synthèse de petites quantités, de préférence comprises entre 0,5 et 2 % en volume de composés à réaction alcaline, gazeux dans les conditions de la synthèse, de préférence de l'ammoniac ou ses dérivés tels que la méthylamine, et les catalyseurs au fer utilisés sont réduits jusqu'à une teneur en fer libre supérieure à 60 %, de préférence supérieure à 80 %;

2° Les catalyseurs sont imprégnés de sels d'acides non volatils, par exemple de phosphates, borates ou tungstates alcalins, afin qu'ils présentent la teneur en alcali requise;

3° Les catalyseurs employés présentent une teneur en cuivre supérieure à 15 %, de préférence comprise entre 15 et 50 %;

4° Les catalyseurs sont d'une grosseur de grains la plus uniforme possible, les diamètres des grains étant inférieurs à 2 mm et de préférence compris entre 0,5 et 1,9 mm;

5° On emploie des catalyseurs précipités à partir de solutions sulfuriques de 10 à 50 % environ et de préférence de 25 à 35 % environ du fer présent passant à l'état trivalent au cours de la précipitation, tandis que le lavage du précipité obtenu est effectué à l'aide de solutions d'échangeurs d'ions, de préférence de composés ammoniacaux facilement solubles, une oxydation ultérieure du fer bivalent restant en fer trivalent étant réalisée au cours du lavage, du préséchage et du séchage, par une arrivée abondante d'air, de façon à avoir finalement plus de 70 % et de préférence plus de 80 % du fer total à l'état trivalent;

6° La concentration de l'eau de lavage en composés échangeurs d'ions est accrue au cours du lavage;

7° On emploie des eaux de lavage d'une teneur en composés échangeurs d'ions comprise entre 0,2 et 20 % et de préférence entre 0,2 et 2 %.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT
et Société dite : LURGI GESELLSCHAFT
FÜR WÄRMTECHNIK m. b. H.

Par procuration :

G. BEAU DE LOMÉNIE, André ARMENGAUD et G. HOUSSARD.