



## Procédé 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 29 octobre 1953, à 14<sup>h</sup> 18<sup>m</sup>, à Paris.

Déposé le 13 octobre 1954. — Publié le 28 mars 1955.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 13 novembre 1952, au nom de Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.)

On connaît depuis longtemps, pour la préparation de catalyseurs précipités au fer, au cobalt et au nickel, l'addition de produits dits activateurs destinés à accroître l'activité de ces catalyseurs. Bien que le terme « activateurs » soit fréquemment employé avec une certaine imprécision et que ces activateurs servent simultanément en partie de substances-support aux catalyseurs proprement dits, certains éléments ou leurs composés agissent cependant de façon indubitable comme activateurs. A cette catégorie appartient en premier lieu l'alcali qui se trouve toujours présent en plus ou moins grandes quantités et sous les formes les plus diverses, par exemple sous forme de carbonate, silicate, phosphate, fluorure, etc., en particulier dans les catalyseurs au fer. D'autre part, le cuivre et l'argent sont souvent mentionnés comme activateurs; de même, bien que plus rarement, par exemple l'oxyde d'aluminium, le cérium, le vanadium, le chrome, le manganèse, le zinc, etc.

A la catégorie des composés connus en partie comme activateurs en partie comme supports appartiennent principalement les bases alcalino-terreuses, par exemple le carbonate de calcium ou de magnésium, le dolomite, etc. Ces composés sont fréquemment utilisés en quantités telles qu'il ne puisse y avoir de doute qu'il s'agisse bien de supports et non d'activateurs. On trouve cependant dans la littérature que le calcium en proportion d'environ 10 % par rapport au fer présent exerce un effet d'activation favorable. On connaît déjà des catalyseurs dont le rapport fer : cuivre est d'environ 10 : 20 — 40.

Mais toutes ces indications ne permettent pas de dire que la combinaison fer-cuivre-baryum-alcali, décrite plus loin pour la préparation des catalyseurs fournissant des rendements élevés en composés oxygénés, c'est-à-dire des rendements de préférence supérieurs à 50 %, ait déjà été envisagée dans ce but.

On a fait la constatation surprenante qu'en comparaison avec le magnésium, le calcium et le strontium, le baryum exerçait un effet particulièrement favorable sur l'hydrogénation de l'oxyde de carbone.

La demanderesse a trouvé que l'hydrogénation de l'oxyde de carbone avec obtention de produits de synthèse à plus de 50 % de composés oxygénés, à des températures de 150 à 300° et de préférence de 180 à 250°, sous des pressions de plus de 10 atm et de préférence comprises entre 30 et 50 atm avec mise en œuvre de gaz de synthèse offrant un rapport CO : H<sub>2</sub> compris entre 1 : 0,5 et 1 : 10, et de préférence entre 1 : 1 et 1 : 2, et emploi des catalyseurs précipités fer-cuivre, pouvait être réalisée d'une façon particulièrement favorable et avec des rendements élevés si ces catalyseurs ne contenaient pas ou contenaient seulement de faibles quantités, jusqu'à 10 % par rapport au fer, de substances supports, en dehors du fer, du cuivre, du baryum et de l'alcali, les proportions devant être dans le catalyseur, pour 100 parties de fer, de 10 à 50 et de préférence de 10 à 30 parties d'oxyde de baryum, de plus de 25 et de préférence de 50 à 200 parties de cuivre et de plus de 2, de préférence de plus de 5 parties d'alcali, calculées en K<sub>2</sub>O, et les catalyseurs renfermant plus de 50 et de préférence plus de 75 % du fer total à l'état métallique.

L'effet obtenu selon l'invention n'est pas seulement un accroissement des rendements en composés oxygénés, par rapport aux autres bases alcalino-terreuses, mais consiste également en ce que les catalyseurs employés offrent une tenue mécanique très favorable. Cela est précisément très important pour une synthèse avec formation préférentielle de composés oxygénés, le mélange réactionnel formé renfermant, à côté d'alcools, d'esters, de cétones et d'aldéhydes, etc., des quantités considérables d'acide libres qui attaquent le grain

du catalyseur de sorte que l'on doit parfois s'attendre, avec un grain peu résistant, à une destruction liée à des pertes de pression élevées et à des bouchages de tubes dans les fours de synthèse.

Les résultats favorables de l'invention sont sans doute déjà partiellement obtenus avec la combinaison fer-baryum, surtout lorsque la stabilité mécanique du grain du catalyseur est importante. Toutefois, on n'arrive aux rendements optima en composés oxygénés et à l'activité la plus favorable du catalyseur que lorsque se trouvent présents dans ce catalyseur, à côté du fer et du baryum, du cuivre et un alcali dans les proportions indiqués.

L'incorporation de l'alcali au catalyseur (imprégnation) a lieu sous forme d'hydroxyde, de carbonate, de bi-carbonate ou de composés organiques volatils ou décomposables, par exemple de formiate, d'oxalate, etc. L'emploi de phosphates est également possible, par contre les silicates et borates par exemple ne sont pas favorables.

La préparation des catalyseurs de l'invention est généralement réalisée de la façon connue par précipitation rapide du fer et des carbonates d'une solution aqueuse de leurs sels, à l'aide d'alcali et à la température d'ébullition. On a trouvé que l'on obtenait des catalyseurs de propriétés spécialement bonnes lorsque le pH de la suspension aqueuse était supérieur à 7, et mieux supérieur à 8,2, une fois la précipitation achevée. Mais d'autre part il n'est pas bon de dépasser un pH de 10 environ. Pour obtenir une activité optima du catalyseur il est essentiel que le baryum se trouve de même à l'état dissous dans la solution des métaux. On connaît déjà les modes opératoires dans lesquels une fois la précipitation achevée, on incorpore par exemple du kieselguhr également dans les bases alcalino-terreuses. Dans ce cas, le composé alcalino-terreux correspond davantage à un support de contact et n'offre pas, pour les catalyseurs de l'invention, les propriétés optima. On n'arrive à ces propriétés que lorsque la base alcalino-terreuse est précipitée de la solution en même temps que les autres composants.

Après la précipitation on filtre à chaud la masse de contact. Il est alors possible d'arriver directement à la teneur en alcali souhaitée par un lavage partiel. Mais on peut aussi effectuer convenablement d'abord un lavage complet à l'aide d'eau distillée ou même encore d'eau ordinaire, puis incorporer le composé alcalin désiré dans le catalyseur par imprégnation. Une mise en forme a ensuite lieu, par exemple dans une presse à filer, mise en forme pour laquelle un court séchage peut être favorable afin de diminuer la teneur en eau. La teneur en eau la plus convenable pour une mise en forme dans une presse d'extrusion ou presse à filer est comprise entre 50 et 70 % environ. Le

grain formé est finalement séché aux environs de 100°, broyé et tamisé. Il est encore possible d'étendre par exemple la masse de catalyseur sur des tôles, en couches minces, de sécher également aux environs de 100°, puis de broyer et tamiser la masse contenant environ 5 à 10 % d'eau. La grosseur de grain du catalyseur dépend dans certaines limites de la hauteur de couche employée pour la synthèse. Si la hauteur de couche du réacteur est faible, on peut déjà utiliser avec succès des grains de par exemple 0,5 mm. Pour des hauteurs de couche élevées, par exemple entre 5 et 10 mètres, les grains de catalyseur posséderont convenablement des dimensions d'environ 1,5 à 3 mm. Des grains petits offrent l'avantage d'avoir une activité particulièrement grande.

La réduction des catalyseurs de l'invention peut être effectuée à la pression normale, sous un certain vide, et souvent avec avantage sous pression, par exemple à la pression de la synthèse ultérieure. Sous pression normale, il est possible de travailler avec des vitesses gazeuses élevées comprises entre environ 50 et 200 cm/sec, calculées dans les conditions normales. Une vitesse gazeuse effective d'environ 5 à 30 cm/sec est recommandée dans une réduction sous pression. On peut réaliser la réduction à l'aide de gaz contenant de l'hydrogène et/ou de l'oxyde de carbone; le domaine de températures se situe entre environ 150 et 350°, de préférence entre 250 et 300°. Les gaz réducteurs ne doivent contenir que la plus faible quantité d'eau possible, inférieure à 1 g et mieux inférieure à 0,1 g par m<sup>3</sup> de gaz. Il est toujours utile d'avoir avant réduction un catalyseur renfermant le moins d'eau possible, c'est-à-dire moins de 2 % et de préférence moins de 0,5 %. On obtient cette teneur en eau par séchage entre 100 et 200°, convenablement dans un courant d'air.

On a d'autre part reconnu favorable que les catalyseurs de l'invention possèdent un taux de réduction supérieur à 50 et mieux supérieur à 75, par rapport à la teneur en fer. On obtient avec ces catalyseurs les meilleurs rendements en composés oxygénés, à des températures de réaction basses.

Ces catalyseurs peuvent servir à la synthèse sous la pression normale, mais on ne doit alors s'attendre qu'à un faible rendement en composés oxygénés. Le procédé n'est techniquement et économiquement bon qu'avec des pressions supérieures à 10 et de préférence comprises entre 30 et 50 atm. On peut atteindre dans ces conditions des rendements élevés en composés oxygénés avec une longue durée de vie du contact et une gazéification relativement faible.

On peut employer pour la synthèse des gaz de diverses compositions, comprises entre environ 1 CO: 0,5 H<sub>2</sub> et 1 CO: 10 H<sub>2</sub>. En général des chif-

fres compris entre environ 1:1 et 1:2 seront convenables. On a trouvé qu'en augmentant la teneur en oxyde de carbone du gaz de synthèse on obtenait des rendements croissants en composés oxygénés de poids moléculaire élevé, principalement sous forme d'esters, tandis qu'en augmentant la teneur en hydrogène du gaz on pouvait avoir une formation plus élevée d'alcools.

Avec la façon d'opérer de l'invention, un travail en circuit fermé, en général avec un rapport de 1:1 à 1:3, est favorable. Mais il est aussi possible d'utiliser ces catalyseurs dans une synthèse avec passage unique du gaz. On peut avec ces catalyseurs atteindre déjà en un stade des rendements et des indices de transformation  $\text{CO} + \text{H}_2$  élevés. Cependant une synthèse en deux ou plusieurs stades, avec éventuellement, après chaque stade, un lavage destiné à éliminer le gaz carbonique, sera fréquemment avantageuse.

On peut, avec les catalyseurs ci-dessus, travailler d'une façon particulièrement favorable en choisissant une charge gazeuse élevée, comprise par exemple entre 200 et 500 vol. de gaz par volume de catalyseur et par heure. On observe alors vis-à-vis de la charge normale (environ 1:100), un accroissement considérable de la formation d'alcools passant entre environ 200 et 300 °C.

*Exemple.* — On précipite un catalyseur d'une solution bouillante renfermant, par litre, 40 g de fer, 8 g de cuivre et 40 g de BaO sous rapport de nitrates, en ajoutant cette solution à une solution également bouillante de carbonate de sodium renfermant environ 105 g par litre de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; on lave parfaitement le catalyseur à l'eau distillée bouillante puis on l'imprègne de carbonate de potassium de façon à avoir 8 parties d'alcali, calculées en  $\text{K}_2\text{O}$ , pour 100 parties de fer. On étend le catalyseur sur une tôle, on le sèche 24 heures à 110°, puis on le broie à une grosseur de grain de 2 à 4 mm. On prépare de la même façon des catalyseurs en utilisant à la place de BaO les mêmes proportions en poids de CaO et de SrO. La réduction de ces catalyseurs a lieu pendant quatre heures à 320° à la pression normale, avec une vitesse gazeuse linéaire de 1,5 mètre, à l'aide d'un mélange composé de 75 % d'hydrogène et 25 % d'azote. Pour tous les catalyseurs le taux de réduction est compris entre 90 et 95 %. Le tableau suivant montre l'allure de la synthèse avec ces catalyseurs dans les conditions suivantes :

Pression de synthèse, 30 atm;

Gaz de synthèse, gaz à l'eau;

Charge du catalyseur, 100 vol. de gaz par volume de catalyseur et par heure.

On emploie comme fours de synthèse les fours dits à double tube. Les graphiques annexés 1 à 4 montrent l'influence de la teneur en baryum et en cuivre sur l'activité des catalyseurs.

La figure 1 concerne des essais effectués avec la charge gazeuse normale 1:100, les parties en poids de cuivre par rapport à 100 parties de fer étant portées en abscisses et les températures de réaction en degrés centigrades en ordonnées. On voit d'après la figure 1 qu'avec la charge gazeuse normale, une teneur en cuivre croissante conduit à une amélioration considérable de l'activité du catalyseur et à un abaissement de la température de réaction, et qu'en outre une diminution de la teneur en oxyde de baryum de 100 à 25 parties pour 100 parties de fer permet une certaine diminution de la température réactionnelle. Dans ces essais ainsi que dans les essais suivants, on a toujours maintenu une transformation  $\text{CO} + \text{H}_2$  d'environ 61 à 63 %. Pression de synthèse 30 atm, gaz de synthèse : gaz à l'eau.

Dans la figure 2, les mêmes éléments sont portés en abscisses et en ordonnées, mais tous les essais sont conduits avec une charge gazeuse deux fois plus élevée. Dans le domaine de températures prévu, 5 parties de cuivre sont au moins nécessaires, avec un rapport 100 Fe : 100 BaO, pour pouvoir encore avoir une opération satisfaisante. On doit remarquer ici qu'au-dessus d'environ 250/260° tous les catalyseurs, principalement après des durées d'exploitation de plusieurs mois, ont tendance à subir une destruction plus ou moins importante de leur grain, ce qui conduit fréquemment à des bouchages de tubes. De même avec un rapport 100 Fe : 50 BaO, on doit avoir au moins environ 2 parties de cuivre pour 100 parties de fer. Seule la série d'essais 100 Fe : 25 BaO donne des résultats satisfaisants.

On voit d'après la figure 3, avec le même système de coordonnées et en travaillant avec une charge gazeuse trois fois plus élevée, qu'aucun catalyseur de la série d'essais 100 Fe : 100 BaO, c'est-à-dire également les catalyseurs riches en cuivre, ne donne satisfaction dans le domaine de températures prévu : ils nécessitent pour une transformation d'environ 62 % des températures supérieures à 250° et subissent dans ce domaine, au bout d'un temps relativement court, une destruction partielle de leur grain avec une perte de pression plus ou moins importante. De même dans la série d'essais 100 Fe : 50 BaO seul reste le catalyseur à 50 de cuivre. Dans la série d'essais 100 Fe : 25 BaO, tous les catalyseurs présentant moins de 20 parties de cuivre pour 100 parties de fer sont éliminés.

La figure 4 montre qu'avec le type 100 Fe : 25 BaO : 50 Cu et dans le domaine des températures prévu, on peut atteindre une charge gazeuse quatre et cinq fois plus élevée. On se sert dans cette figure du même système de coordonnées que dans les figures 1 à 3. Le point caractérisé par une croix se rapporte à une charge gazeuse quatre fois

plus grande et le point caractérisé par un cercle a une charge gazeuse cinq fois plus grande.

A titre comparatif, on a également effectué des essais avec le même rapport : fer cuivre, mais sans substance support. On a trouvé qu'avec une charge normale et légèrement plus grande ces catalyseurs donnaient également de bons résultats, mais que

pour une charge trois à cinq fois plus grande, ils subissaient de même une lente destruction de leur grain.

Le petit tableau suivant montre qu'en plus d'une activité accrue les catalyseurs de l'invention offrent encore d'autres avantages; ce tableau ne groupe qu'une partie du grand nombre d'essais réalisés.

Formation de méthane

100 Fe	10 Cu	20 Cu	30 Cu	
100 BaO	14	11	7,5	Dans les essais : Charge gazeuse normale. 30 atmosphères. Gaz à l'eau.
50 BaO	11,8	—	7,0	
25 BaO	10,5	—	5,5	

On a pu, d'autre part, constater qu'avec une teneur en cuivre croissante, on avait parallèlement une augmentation importante de l'obtention de composés oxygénés. Cela est déjà visible à la lecture du tableau I. Dans le cas d'une addition de 50 Cu pour 100 Fe, on peut constater encore un accroissement de la proportion de composés oxy-

génés.

En outre, des mesures physiques ont montré que pour une obtention optima de composés oxygénés, il était avantageux d'avoir une surface interne du catalyseur réduit, par rapport à 19 de fer présent, d'environ 10 à 110 m<sup>2</sup>. La surface optima semble se situer entre environ 30 et 80 m<sup>2</sup>.

TABLEAU I

100 Fe, 20 Cu	TEMPÉRATURE	TRANS- FORMATION Co + H <sub>2</sub>	PRODUITS PASSANT > 320° par rapport à la totalité du produit liquide	OLÉFINES 30-180°	COMPOSÉS OXYGÉNÉS 80-180°	OLÉFINES 180-320°	COMPOSÉS OXYGÉNÉS 180-320°	COMPOSÉS OXYGÉNÉS passant au-dessus de 320°	COMPOSÉS OXYGÉNÉS passant au-dessus de 450°
	DE SÉCHÈRE								
100 BaO. ....	195	61	18	17	62	18	67	54	38
100 CaO. ....	210	55	13	18	56	19	56	44	32
100 SrO. ....	224	45	11	22	56	30	36	37	40

(1) Les composés oxygénés passant au-dessous de 80° se trouvent en majeure partie dans la phase aqueuse.  
Une autre série d'essais, dans laquelle on travaille avec seulement 50 parties de base alcalin-terreuse au lieu de 100 parties, fournit des résultats analogues.

TABLEAU 2

100 Fe, 20 Cu	TEMPÉRATURE	TRANS- FORMATION Co + H <sub>2</sub>	PRODUITS PASSANT > 320° par rapport à la totalité du produit liquide	OLÉFINES 30-180°	COMPOSÉS OXYGÉNÉS 80-180°	OLÉFINES 180-320°	COMPOSÉS OXYGÉNÉS 180-320°	COMPOSÉS OXYGÉNÉS passant au-dessus de 320°	COMPOSÉS OXYGÉNÉS passant au-dessus de 450°
	DE SÉCHÈRE								
100 BaO. ....	210	55	16	13	63	12	35	48	32
100 CaO. ....	232	48	8	27	51	25	40	32	16
100 SrO. ....	240	41	7	22	58	22	48	40	—

(1) Les composés oxygénés passant au-dessous de 80° se trouvent en majeure partie dans la phase aqueuse.  
Une autre série d'essais, dans laquelle on travaille en continu, donne les mêmes résultats.

RÉSUMÉ

La présente invention concerne un procédé d'hydrogénation de l'oxyde de carbone avec obtention de produits de synthèse à plus de 50 % de composés oxygénés, à des températures de 150 à 300° et de préférence de 180 à 250°, sous des pressions de plus de 10 atmosphères et de préférence comprises entre 30 et 50 atmosphères, avec mise en œuvre d'un gaz de synthèse offrant un rapport CO : H<sub>2</sub> compris entre 1 : 0,5 et 1 : 10, et de préférence entre 1 : 1 et 1 : 2, et emploi de catalyseurs précités fer-cuivre, procédé caractérisé par les points suivants pris isolément ou en combinaison :

1° Les catalyseurs ne renferment, en dehors du fer, du cuivre, du baryum et de l'alcali, aucune quantité ou seulement de faibles quantités, jusqu'à 10 % par rapport au fer, de substances-support, les proportions devant être dans le catalyseur, pour 100 parties de fer, de 10 à 50 et de préférence de 10 à 30 parties d'oxyde de baryum, de plus de 50,

et de préférence de 50 à 200 parties de cuivre, et de plus de 2, de préférence de plus de 5 parties d'alcali calculées en K<sub>2</sub>O, et les catalyseurs renfermant plus de 50, et de préférence plus de 75 % du fer total à l'état métallique;

2° On augmente la teneur en oxyde de carbone du gaz de synthèse pour obtenir des rendements croissants en composés oxygénés de point moléculaire élevé, principalement sous forme d'esters, et on augmente la teneur en hydrogène du gaz pour atteindre une formation plus élevée d'alcools.

3° Afin d'accroître le rendement en alcools passant entre environ 200 et 300°, on effectue la synthèse avec une charge gazeuse plus élevée d'environ 200 à 500 vol de gaz par volume de catalyseur et par heure.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT  
et Société dite : LURGI GESELLSCHAFT  
FÜR WÄRMETECHNIK M. R. II.

Par procuration :

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

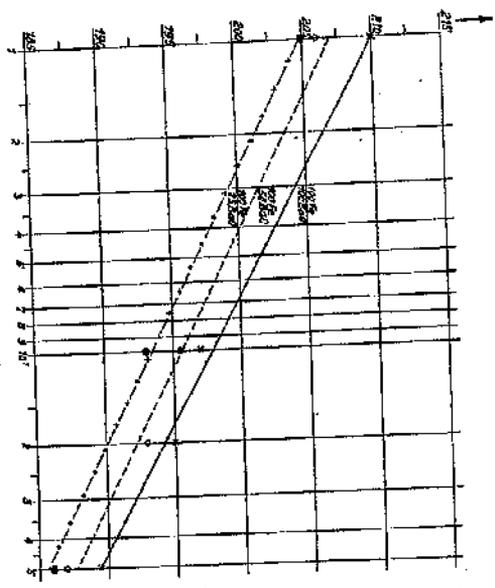


Fig. 1

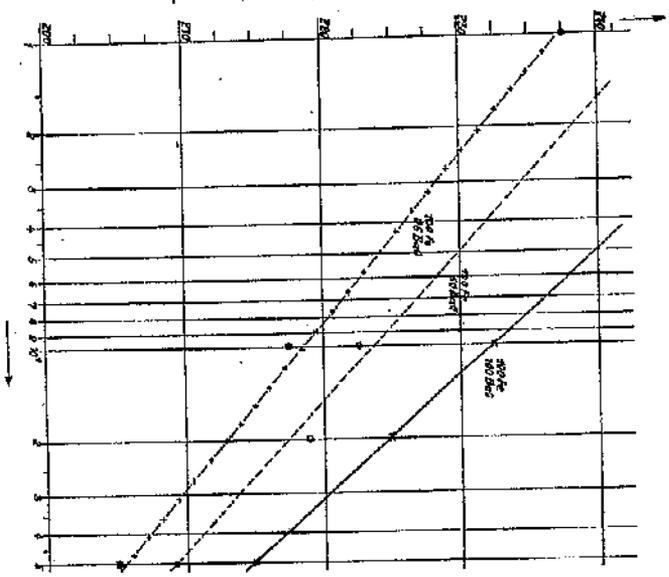
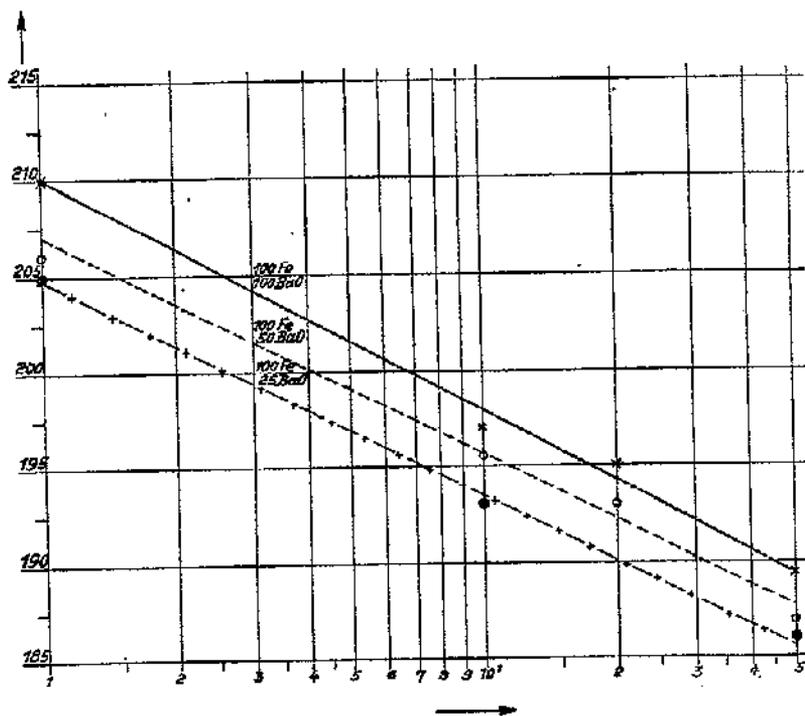


Fig. 2

*Fig. 1*



Société dite :

2 planches. — Pl. I

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

: Lurgi Gesellschaft für Wärmetechnik m. b. H.

*Fig. 3*

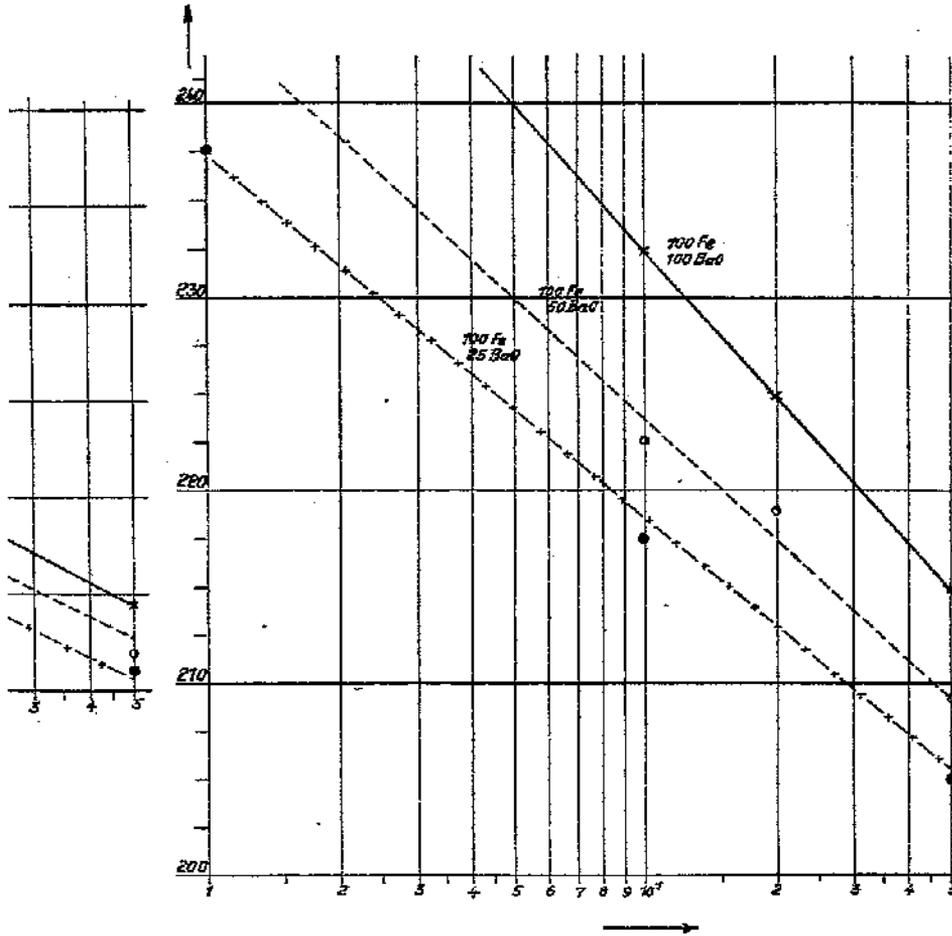


Fig. 3

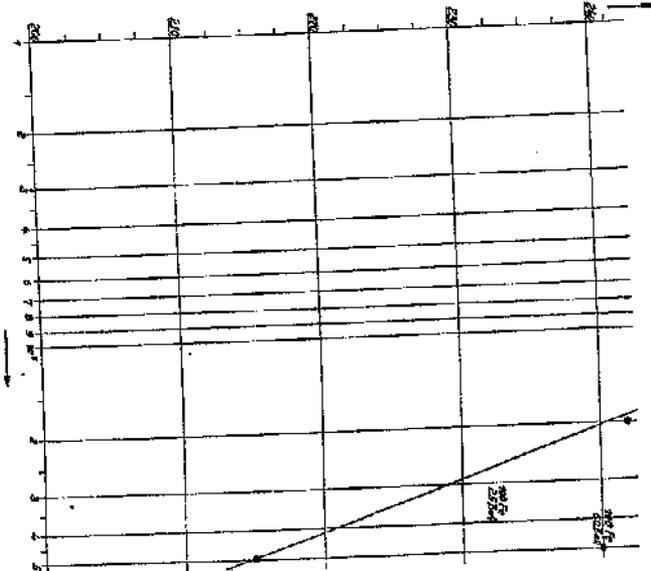
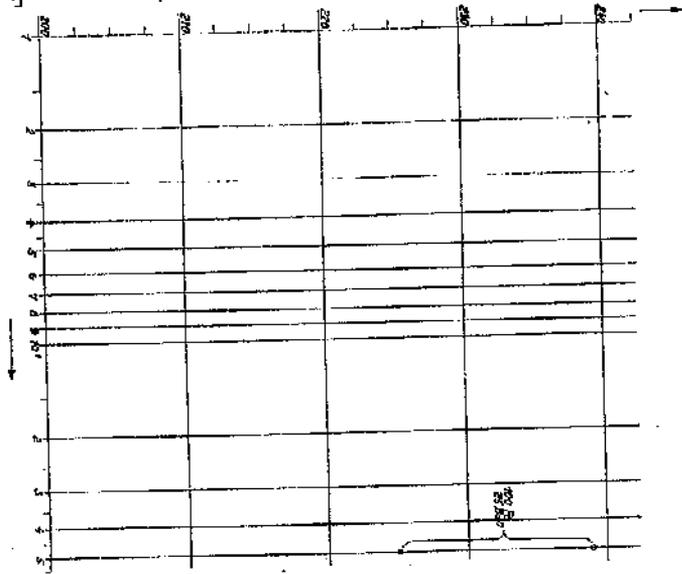


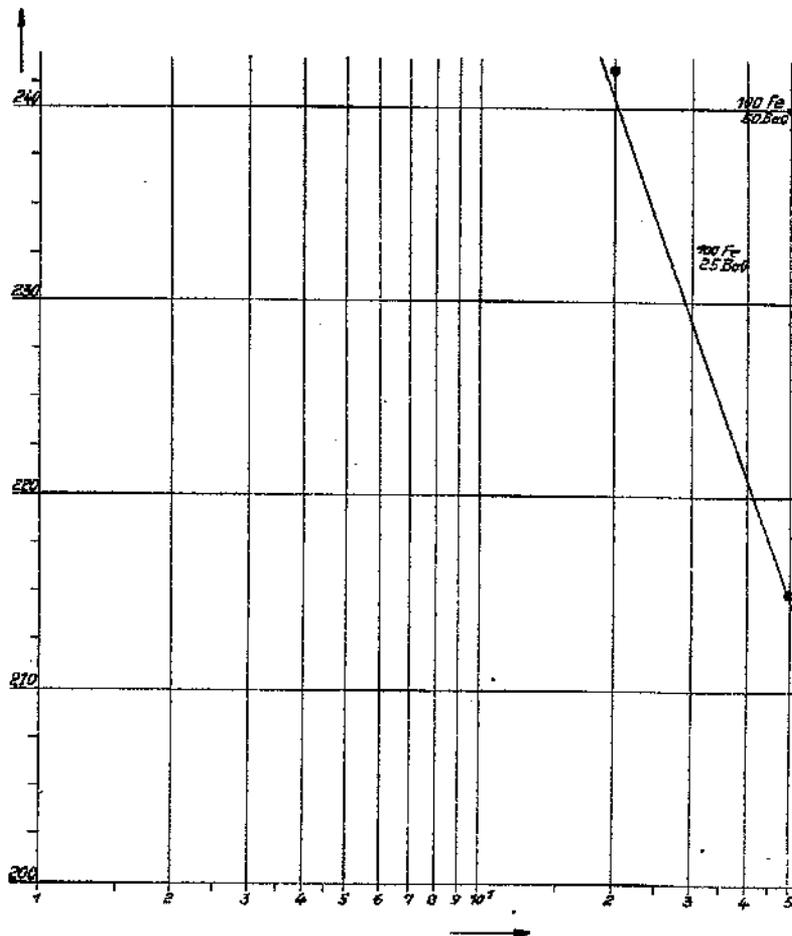
Fig. 4



N° 1.090.191

Société  
Ruhrchemie A  
et Société dite : Lurgi Gesells.

*Fig. 3*



Société dite :  
Rohrchemie Aktiengesellschaft  
: Lurgi Gesellschaft für Wärmetechnik m. b. H.

2 planches. --- Pl. II

Fig. 4

