



Procédé pour l'hydrogénation de l'oxyde de carbone avec diminution de la formation de méthane et d'hydrocarbure à haut poids moléculaire.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 16 février 1949, à 14^h 41^m, à Paris.

Délivré le 2 avril 1952. — Publié le 23 juin 1952.

(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.)

Dans l'hydrogénation de l'oxyde de carbone réalisé sous la pression atmosphérique (synthèse sous pression normale) il est connu d'employer les catalyseurs de contact au fer qui, outre le fer contiennent presque toujours de faibles quantités de cuivre et souvent aussi des activateurs appropriés par exemple calcium ou zinc. De tels catalyseurs de contact au fer présentent constamment une teneur en alcali plus ou moins forte par exemple sous forme de carbonate de sodium, hydroxyde de sodium, hydroxyde de potassium ou carbonate de potassium.

La quantité d'alcali présente, que l'on exprime en général en K_2O est d'une importance primordiale. Lors de l'emploi de petites quantités d'alcali, par exemple de 0,5 à 1 % de K_2O calculées sur la teneur totale en fer (Fe), la proportion d'hydrocarbure à haut poids moléculaire dans les produits est relativement faible. Par contre la formation de méthane est assez élevée. Si l'on élève la quantité d'alcali à 5-10 % de K_2O la formation d'hydrocarbure à haut poids moléculaire est sensiblement plus élevée tandis que la formation de méthane est moindre. Ces catalyseurs de contact se recouvrent, pendant la synthèse, très rapidement de paraffine, ce qui a pour conséquence une chute rapide de leur activité et exige des extractions du catalyseur de contact souvent à de courts intervalles de temps.

Dans l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone on attache souvent une importance particulière à une faible teneur en hydrocarbure à haut poids moléculaire. On a trouvé que l'on peut obtenir ce résultat en opérant à la pression normale ou supérieure à celle-ci de quelques atmosphères seulement en employant le catalyseur de contact au fer, lorsqu'on emploie des catalyseurs qui, au lieu d'être imprégnés avec des hydroxydes alcalins ou des carbonates alcalins, sont imprégnés avec des sels alcalins et en particulier des sels de potassium ayant un caractère acide marqué. On obtient des catalyseurs

de contact ayant des propriétés particulièrement bonnes, lorsque l'imprégnation du catalyseur de contact est réalisée à l'aide de silicate alcalin des phosphates alcalins primaires et/ou des borates alcalins primaires. Les phosphates secondaires par contre ne sont pas appropriés parce que leur caractère acide n'est pas suffisamment marqué et en conséquence, lorsqu'on les emploie pour l'imprégnation des catalyseurs de contact ils provoquent une formation notablement plus élevée d'hydrocarbures à haut poids moléculaire.

Lorsque l'imprégnation des catalyseurs de contact est réalisée à l'aide de silicate alcalin il est particulièrement avantageux d'utiliser un silicate dont le rapport K_2O/SiO_2 est compris entre 1 : 3 et 1 : 6 environ. Si l'on dépasse, d'une manière nette, les compositions de silicate ci-dessus, le contact montre une chute très nette d'activité. L'augmentation des composants alcalins par exemple, de telle façon que pour une partie de K_2O on ait moins de 3 parties de SiO_2 , provoque une formation de paraffine notablement accrue.

Avec les catalyseurs de contact à base de fer selon l'invention, dans les conditions de synthèse rigoureuses, par exemple lorsqu'on travaille avec une décomposition aussi élevée que possible par l'emploi de températures de réaction correspondantes la formation de paraffine est très faible bien que la formation de méthane soit elle aussi, d'une manière surprenante, relativement basse. Dans des conditions de travail plus douces il ne se produit pas des quantités particulièrement élevées de paraffine. La formation de méthane, dans ces conditions, est encore plus faible.

Pour obtenir des rendements aussi élevés que possible en hydrocarbure à bas point d'ébullition dont le nombre d'atomes de carbone est par exemple compris entre C_5 et C_{12} il est particulièrement avantageux de réduire les catalyseurs de contact suivant l'invention, qui doivent être employés à

des températures relativement basses, avec de l'hydrogène et en opérant avec des vitesses de gaz élevées. Les températures de réduction sont à choisir de préférence entre 220 et 250° C. Les vitesses des gaz doivent être de 1,0 à 1,5 mètres/seconde. Une modification de ces conditions de réduction donne des catalyseurs de contact au fer qui, ou bien, possèdent une activité plus faible, ou bien provoquent une formation de méthane plus grande. Si la réduction, au lieu d'être effectuée avec de l'hydrogène, est effectuée avec du gaz à l'eau, la formation indésirable d'hydrocarbure à haut poids moléculaire augmente de nouveau dans ce cas.

Les catalyseurs de contact au fer suivant l'invention sont de préférence préparés, absolument sans ou bien avec seulement une faible quantité de support usuel (par exemple Kieselguhr).

Exemple. — Un catalyseur de contact se composant de 100 parties de fer et 5 parties de cuivre a été précipité, de la manière bien connue, à partir des solutions correspondantes de nitrate à l'aide d'une solution de carbonate de sodium. Immédiatement après la précipitation la liqueur mère a été filtrée et l'alcali encore présent dans le gâteau de filtration éliminé par lavage avec de l'eau condensée jusqu'à ce qu'on ait obtenu une teneur en K_2O voisine de 0,8 %, ensuite le gâteau de catalyseur de contact encore humide a été imprégné avec une solution de silicate de potasse qui contenait pour une partie de K_2O , environ 3 parties de SiO_2 . Après cette imprégnation il y avait dans cette masse de contact humide, 25 % de SiO_2 calculés sur le fer présent total. L'alcali en excès a été éliminé par neutralisation avec de l'acide nitrique dilué suivie de filtration. Ainsi on a obtenu un rapport de K_2O/SiO_2 de 1 : 5.

La masse de contact a été ensuite séchée 24 heures à 110° C et tamisée pour donner des grains ayant une grosseur de 1-3 mm. La réduction subséquente a eu lieu à l'aide d'hydrogène à 225° C avec une durée de réduction de 60 minutes et une vitesse du courant gazeux de 1,2 mètres/seconde. Le catalyseur de contact obtenu de cette manière possédait une valeur de réduction correspondant à 30 % de fer libre.

Ce catalyseur de contact a été utilisé pour la transformation du gaz à l'eau, dans un four de synthèse dans lequel on faisait passer, par heure, 100 parties en volume de gaz à l'eau à 220° C par volume de catalyseur de contact. Ainsi on a obtenu un taux de transformation ($CO + H_2$) de 72-74 % ce qui correspond à un traitement de l'oxyde de carbone de 95-98 %. La formation de méthane s'élevait à environ 7-8 % du volume transformé. Le rapport d'utilisation (CO/H_2) s'élevait à environ 1 : 0,7. Les rendements par mètre cube de gaz idéal, mesuré dans les conditions normales s'élevaient à 142 g de produit de synthèse sans méthane.

En comparaison des chiffres ci-dessus un catalyseur de contact au fer qui avait reçu, au lieu de l'imprégnation au silicate suivant l'invention, une imprégnation correspondante avec de la potasse donnait un rendement de 138 g par mètre cube de gaz idéal mesuré à la pression normale. Par suite de la forte teneur en alcali libre le taux de transformation en trois jours était tombé à 47 % ce qui nécessitait une extraction pour la régénération de l'activité complète du catalyseur de contact.

Lorsque le contact suivant l'invention a été imprégné de telle sorte qu'il contienne, pour un rapport identique K_2O/SiO_2 , seulement 1 % d'alcali calculé en K_2O , il se produirait alors une formation de méthane qui s'élevait, pour un taux de transformation semblable, à environ 14 %. Les rendements s'élevaient dans ce cas à 130 g de produits de synthèse par mètre cube de gaz idéal mesuré à la pression atmosphérique. Mais ces rendements n'avaient été obtenus qu'au début parce que la formation de méthane, déjà après un temps de marche relativement court, s'était élevée à environ 15-20 % ce qui ramenait les rendements à 120 g par mètre cube de gaz idéal mesuré dans les conditions normales.

Lorsque le catalyseur de contact a été imprégné de telle sorte qu'on ait un rapport K_2O/SiO_2 de 1 : 3, la synthèse donnait alors des quantités plus grandes d'hydrocarbure à haut poids moléculaire. En outre, dans ce cas, il était nécessaire de faire une extraction du catalyseur de contact recouvert de paraffine après un temps de marche relativement court.

Si l'on réduit le catalyseur de contact suivant l'invention avec du gaz à l'eau au lieu d'hydrogène, il se produit alors également des rendements élevés en paraffine. Le catalyseur de contact présentait en outre une durée de vie plus faible que lorsque la réduction avait été effectuée avec de l'hydrogène.

Lorsque la quantité donnée de SiO_2 a été élevée, on a obtenu des catalyseurs de contact qui présentaient dans les mêmes conditions de marche une activité notablement diminuée de telle sorte que le taux de transformation s'était abaissé à environ 60-63 %.

RÉSUMÉ.

La présente invention a pour objet un procédé pour l'hydrogénation de l'oxyde de carbone sous la pression normale ou sous des pressions faiblement supérieures avec une formation moindre de méthane et d'hydrocarbure à haut poids moléculaire, procédé présentant les caractéristiques suivantes considérées isolément ou en combinaison :

1° On emploie des catalyseurs de contact au fer qui peuvent contenir des activateurs habituels et sont imprégnés avec des sels alcalins ayant un caractère acide marqué;

2° Les catalyseurs de contact au fer sont imprégnés avec du silicate alcalin des phosphates alca-

lins primaires et/ou des borates alcalins primaires;
3° Le rapport K_2O/SiO_2 de l'imprégnation du catalyseur de contact est de 1 : 3 à 1 : 6 environ;
4° Les catalyseurs de contact sont réduits avec de l'hydrogène en opérant avec des vitesses de circulation de gaz élevé, de préférence des vitesses linéaires de 1,0 - 1,5 mètres seconde et à des tem-

pératures relativement basses de préférence 220-250° C.

Société dite :

RUERHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

G. BEAU DE LOMÉNE, André ARMENGAUD & G. HOUSSARD.