



Procédé pour l'obtention de produits d'hydrogénation de l'oxyde de carbone avec une teneur élevée en combinaisons oxygénées.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 26 février 1949, à 11<sup>h</sup> 26<sup>m</sup>, à Paris.

Déposé le 9 avril 1952. — Publié le 25 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.)

La durée de vie des catalyseurs de contact au fer précipités tels qu'ils sont employés dans l'hydrogénation de l'oxyde de carbone, principalement pour le traitement de gaz riche en oxyde de carbone (gaz à l'eau) est, comme on le sait, augmentée d'une manière extraordinaire lorsque ces catalyseurs, après leur précipitation, par exemple à partir des solutions de nitrate correspondant, sont lavés soigneusement. Ce lavage doit éliminer d'une manière aussi complète que possible les restes des composés alcalins utilisés pour la précipitation (la plupart du temps carbonate de sodium) ou bien les composés alcalins ayant pris naissance par double décomposition avec les sels de fer (par exemple nitrate de sodium). Lorsque les composés alcalins indiqués ci-dessus ou seulement l'un d'eux restent en grande quantité dans le catalyseur de contact, et aussi lorsque le catalyseur a été mal lavé, alors non seulement sa réductibilité est rendue notablement plus difficile mais aussi ces catalyseurs travaillent d'une manière non satisfaisante dans la synthèse ultérieure. Leur durée de vie est, vis-à-vis des catalyseurs bien lavés, fortement diminuée.

On a constaté maintenant que les catalyseurs au fer, incomplètement lavés, dont la teneur alcali, calculée en  $K_2O$  et rapportée à la teneur en fer (Fe) présente, se trouve comprise entre 3 et 20 %, de préférence entre 5 et 10 %, donnent d'une manière surprenante, de grandes quantités de produits oxygénés, par exemple des alcools, des esters, aldéhydes, etc. Des catalyseurs au fer bien lavés présentent, par contre, une forte diminution en ce qui concerne la formation de combinaisons oxygénées, tandis que des catalyseurs au fer partiellement lavés rendent possible la formation d'une proportion relativement grande de combinaisons oxygénées.

Il n'est pas possible, par des additions ultérieures de combinaisons alcalines faites par voie d'imprégnation, de donner aux catalyseurs de contact très bien lavés à la manière habituelle les propriétés ci-

dessus définies que possèdent les catalyseurs de contact qui contiennent encore partiellement de l'alcali provenant de la précipitation du catalyseur.

Dans la préparation de catalyseurs au fer à employer suivant l'invention, le lavage de la masse de contact précipitée est réglé de telle sorte que les catalyseurs terminés contiennent une quantité de composés alcalins telle que les catalyseurs terminés aient une teneur en alcali, calculée en oxyde de potassium  $K_2O$ , de 3 à 20 % de la teneur en fer laquelle, est elle-même calculée comme fer métallique. Il est particulièrement avantageux que la teneur en alcali soit réglée à 5, à 10 % de  $K_2O$ , conformément au mode de calcul ci-dessus.

Dans de nombreux types de catalyseurs au fer, il est avantageux d'incorporer encore, par imprégnation ultérieure, des quantités additionnelles d'alcali, aux combinaisons alcalines restées lors de la précipitation. Cette addition peut se faire sous forme d'hydroxyde, carbonate de potassium, carbonate de sodium ou autres combinaisons des éléments de la colonne de gauche du groupe I de la classification périodique.

Le procédé suivant l'invention est avantageusement utilisé sous une pression de synthèse de 10 atmosphères. Mais on peut aussi, grâce à lui, obtenir déjà à la pression atmosphérique ordinaire des quantités plus grandes des produits de synthèse oxygénés. Les meilleurs rendements en combinaisons oxygénées ont lieu lorsque la synthèse est conduite à des pressions supérieures à 20 atmosphères.

Par suite de la haute teneur en alcali du catalyseur au fer employé, il se produit, lors de la synthèse, un rapport d'utilisation dit mauvais, et dans lequel le gaz à l'eau, utilisé par exemple comme gaz de synthèse, est décomposé avec une transformation d'oxyde de carbone élevé par rapport à celle de l'hydrogène. Pour pallier cet inconvénient, il est avantageux dans le processus suivant l'inven-

tion d'employer un gaz de synthèse particulièrement riche en oxyde de carbone. Grâce à cela, on a non seulement la possibilité théorique d'une augmentation de rendements par mètre cube de gaz de réaction, mais en outre, on obtient une formation plus grande de combinaisons oxygénées.

Les catalyseurs de contact préparés et employés suivant l'invention peuvent contenir, outre les activateurs usuels comme le cuivre, le zinc ou le calcium, encore d'autres éléments qui favorisent la formation de produits oxygénés. Dans ce sens, on peut employer principalement des composés de vanadium, cérium, tungstène, de même que des composés d'autres éléments ou combinaisons des groupes IV à VII de la classification périodique.

*Exemple.* — Sur un catalyseur qui contient 100 parties de fer, 5 parties de Cu, 10 parties de CaO, 10 parties de Kieselguhr et une quantité d'alcali atteignant 8 parties de K<sub>2</sub>O (et qui a été préparé en versant une solution bouillante de nitrate des éléments cités dans une solution bouillante de carbonate de soude, opération suivie d'un lavage partiel, séchage et d'une réduction à 300° C), on a fait passer, sous une pression de 10 atmosphères, par heure, 100 litres de gaz à l'eau par décimètre cube de catalyseur de contact. La température de synthèse s'élève à 220° C. Le produit total sortant du four contient environ 30 à 40 % de composés oxygénés qui sont constitués principalement par des alcools.

Lorsque le catalyseur ci-dessus a été soumis à un lavage complet au lieu d'un lavage partiel seulement, la teneur en alcool des produits de synthèse tombe alors, dans les conditions ci-dessus, à 3-5 % environ.

Lorsque le catalyseur complètement lavé, utilisé en dernier lieu, a été imprégné ultérieurement avec du carbonate de potassium pour porter la teneur en K<sub>2</sub>O à environ 8 %, on a obtenu dans la synthèse des rendements d'environ 10-15 % en produits

oxygénés. Ces rendements étaient encore très inférieurs à la teneur en produits oxygénés que l'on pouvait obtenir à l'aide de catalyseurs non lavés.

#### RÉSUMÉ.

La présente invention a pour objet un procédé pour l'obtention de produits d'hydrogénation de l'oxyde de carbone, avec une teneur en composés oxygénés, procédé présentant les caractéristiques suivantes considérées isolément ou en combinaison :

1° L'hydrogénation de l'oxyde de carbone a lieu avec des catalyseurs de contact au fer qui présentent, par suite d'un lavage incomplet, une teneur en alcali de 3-20 %, de préférence 5-10 %, calculés en K<sub>2</sub>O par rapport à la teneur en fer (Fe);

2° Les catalyseurs incomplètement lavés sont imprégnés, en plus, avec des composés des éléments de la colonne de gauche du groupe I de la classification périodique, de préférence avec du carbonate de potassium ou de sodium;

3° L'hydrogénation de l'oxyde de carbone a lieu à une pression de synthèse comprise entre 0 et 20 atmosphères, de préférence 10 atmosphères;

4° L'hydrogénation de l'oxyde de carbone a lieu à une pression supérieure à 20 atmosphères;

5° On utilise des gaz de synthèse qui contiennent plus d'oxyde de carbone que d'hydrogène;

6° Les catalyseurs de contact au fer employés reçoivent, outre les activateurs habituels, comme le cuivre, zinc ou calcium, encore une addition d'éléments ou combinaisons, qui sont prises dans les groupes IV à VII de la classification périodique, de préférence une addition de vanadium, cérium, tungstène ou de leurs combinaisons.

Société dite :

**RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.**

Par procuration :

G. BEAU DE LOMÈNE André AMENGAUD et G. HOISSARD.