

Procédé d'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone avec emploi de catalyseurs au fer.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 3 avril 1950, à 13^h 41^m, à Paris.

Délivré le 13 août 1952. — Publié le 27 octobre 1952.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 20 juin 1949. — Déclaration du déposant.)

Avec des catalyseurs au fer l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, à la pression atmosphérique, est conduite à une température de début de 210-220° C. Après avoir dépassé relativement rapidement les températures d'entrée plus basses, on n'arrive, à cet échelon de température seulement, à un taux de transformation satisfaisant de 60-75 % avec un débit horaire de 100 m³, mesurés dans les conditions normales de température et de pression, par m³ de catalyseur. En tenant compte du fait que les catalyseurs au fer, à la pression atmosphérique, agissent en transformant en partie les composants du gaz avec formation de gaz carbonique, il ressort un taux de transformation réel de l'oxyde de carbone de 80-96 %. Avec des catalyseurs faiblement alcalinisés, environ 15-25 % des produits de synthèse obtenus sont des hydrocarbures à haut poids moléculaire, en particulier des paraffines. La formation de méthane est, dans ce cas, en général comprise entre 10-16 % de la transformation totale.

On a trouvé que la formation de méthane peut être essentiellement diminuée, en même temps, la formation d'hydrocarbures à haut poids moléculaire notablement augmentée et la durée de vie du catalyseur prolongée, lorsqu'on réalise la synthèse à 170-200° C, principalement à 190-200° C.

Ces températures de synthèse, auxquelles on opère suivant l'invention, sont jusqu'ici, dans la synthèse à pression normale habituelle avec des catalyseurs au fer, rapidement dépassées, parce qu'elles ne permettent pas un taux de transformation satisfaisant. Le taux de transformation de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène s'élève dans ce domaine de température à 30-40 %. L'invention repose sur l'observation étonnante que, malgré une température d'environ 20° inférieure à la température normale de synthèse, on peut obtenir des taux de transformation normaux dès que le catalyseur a été soumis plusieurs fois en maintenant

des températures aussi basses, à une extraction.

On sait que les catalyseurs au fer, à cause de leur tendance à la formation de paraffine, doivent être soumis fréquemment à une extraction. On réalise de telles extractions en général avec des mélanges d'hydrocarbures à la température de synthèse. Un catalyseur au fer utilisé, suivant l'invention, à 170-200° C, doit être en moyenne soumis à l'extraction après 70-150 heures de marche. Tandis que le taux de transformation jusqu'à la première extraction reste tout à fait insuffisant à 30-40 %, déjà après la première extraction, on obtient un taux de transformation remarquablement meilleur. Après 4-5 extractions du catalyseur, c'est-à-dire 500-700 heures de marche, on atteint le taux de transformation (CO + H₂) normal de 72 %. A cette température de synthèse de 190-200° C, le catalyseur peut être utilisé pendant une longue durée, 2.000-4.000 heures de marche, avant que son activité ne diminue. Au cours de ce temps de marche indiqué ci-dessus, l'activité du catalyseur et, par là, le taux de transformation peuvent toujours être ramenés de la manière habituelle, à leurs valeurs normales par élévation de la température.

Pour la mise en œuvre du procédé de l'invention, on utilise avantageusement des catalyseurs au fer imprégnés d'un sel alcalin d'un acide non volatil, par exemple du silicate de potassium ou des phosphates de potassium appropriés. La réduction des catalyseurs doit être faite avec de l'hydrogène, à des vitesses de courant gazeux élevées à environ 200-250° C.

Par suite de la température de synthèse inférieure, à laquelle on opère, suivant l'invention, avec des catalyseurs au fer, la formation de méthane, malgré un taux de transformation élevé, reste essentiellement inférieure à celle qui se produit dans l'hydrogénation de l'oxyde de carbone conduite, jusqu'à ce jour, avec ces catalyseurs au fer. Les rendements en hydrocarbures ayant un point d'ébul-

fition supérieur à 300° C sont, en comparaison de ceux obtenus avec les catalyseurs au fer connus jusqu'ici, notablement plus élevés.

La durée de vie du catalyseur elle-même est, par le mode de travail suivant l'invention, essentiellement prolongée. Par suite des taux de transformation élevés obtenus déjà à basse température, le catalyseur est notablement moins maltraité au point de vue thermique, qu'il ne l'était jusqu'ici. En outre on dispose d'une marge de température plus grande pour l'augmentation progressive de la température en vue de redonner au catalyseur son activité première. La température finale permise, dans la synthèse à pression normale et pour un débit normal de 100 l de gaz par heure et dm³ de catalyseur, est de l'ordre de 230-235° C. Lorsque le catalyseur, dans le mode opératoire habituel jusqu'ici, est mis en service à 210° C, on ne dispose alors que d'un intervalle de 10-15° C pour l'augmentation progressive de la température de synthèse. Dans le cas de la température de synthèse de 170-200° C, suivant l'invention, l'intervalle de température total, utilisable pendant la durée de vie du catalyseur, devient plus important et s'élève à 35-40° C, ce qui permet une durée d'utilisation correspondante plus grande.

Exemple. — On précipite un catalyseur au fer, composé de 100 parties de fer, 5 parties de cuivre et 10 parties d'oxyde de calcium, à une concentration en ions hydrogène de pH 7, à l'aide de carbonate de sodium, à partir d'une solution correspondante de nitrate. La masse précipitée est soigneusement lavée et après séchage, imprégnée avec de petites quantités d'un sel alcalin d'un acide non volatil (par exemple silicate de potassium). On réalise la réduction subséquente à 225° C avec de l'hydrogène et avec une grande vitesse de courant gazeux, en 60 minutes. Ensuite, on utilise le catalyseur à 160° C et avec un débit gazeux horaire de 100 l (mesurés dans les conditions normales) par dm³ de catalyseur. En 48 heures, la température de synthèse est portée à 195° C. Ainsi le taux de transformation (CO + H²) est de 39 % environ. Au cours des 43 heures suivantes, le taux de transformation tombe à 30 % par suite du dépôt de paraffine.

On soumet ensuite le catalyseur à une extraction avec quatre fois son volume d'huile Diesel, ayant

un point d'ébullition compris entre 220 et 300° C.

Immédiatement après cette extraction, on utilise le catalyseur à nouveau pour la synthèse avec du gaz à l'eau. Alors le taux de transformation s'élève à 48 %. Ces rendements tombent à 36 % dans les 120 heures suivantes par suite du dépôt de paraffine.

Après d'autres extractions à l'aide d'huile Diesel avec, à chaque fois, quatre fois le volume de catalyseur, le taux de transformation s'élève à 59 %, 65 %, 70 % et 73 % et, après plusieurs jours de marche, retombe par suite du dépôt de paraffine.

Après la cinquième extraction, le catalyseur peut rester en service plusieurs milliers d'heures à la température de 198° C avec un taux de transformation de 72 %, durée pendant laquelle le catalyseur doit être soumis, au début toutes les semaines, puis tous les 10-14 jours, à une extraction par suite du dépôt de paraffine. Après chaque extraction le catalyseur présente, pratiquement, à nouveau son activité entière.

Malgré le taux de transformation (CO + H²) élevé, la formation de méthane reste très faible et ne dépasse jamais 8-10 %. Les rendements en hydrocarbures bouillant au-dessus de 300° C sont notablement plus élevés que dans le cas de catalyseurs normaux connus.

RÉSUMÉ.

L'invention a pour objet un procédé pour l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone sous des pressions voisines de la pression atmosphérique avec des catalyseurs au fer, soumis à des extractions répétées, procédé présentant les caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

1° La synthèse a lieu de façon continue entre 170 et 200° C, principalement à 190-200° C;

2° Les catalyseurs sont imprégnés avec des sels alcalins d'un acide non volatil et réduits, à l'aide d'hydrogène, avec de grandes vitesses de courant gazeux, à 200-350° C, de préférence 200-250° C.

Société dite : RUHRGEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

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