

Procédé d'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 13 mars 1950, à 13^h 30^m, à Paris.

Délivré le 10 septembre 1952. — Publié le 27 novembre 1952.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 3 mai 1949. — Déclaration du déposant.)

L'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, conduite sous pression atmosphérique ou sous des pressions supérieures, peut être facilement réalisée de façon à obtenir, principalement, aussi bien des hydrocarbures à haut poids moléculaire que des hydrocarbures à bas poids moléculaire. Dans les deux cas, il faut diminuer autant que possible la formation de méthane.

En général, et surtout avec des catalyseurs au fer, on souhaite la formation d'hydrocarbures à poids moléculaire élevé et de paraffines solides, étant donné que ces produits de synthèse offrent des possibilités de débouchés favorables et en cas de besoin, fournissent par décomposition des hydrocarbures à bas poids moléculaire. La formation d'hydrocarbures à poids moléculaire élevé dépend beaucoup de la teneur en alcali des catalyseurs, car une forte teneur en alcali favorise la formation de produits de synthèse de ce type mais aussi diminue fortement la formation de méthane.

Par l'emploi de catalyseurs pauvres en alcali, on peut, avec des conditions de synthèse appropriées, par exemple favoriser notablement la formation d'hydrocarbures à bas poids moléculaire. Des produits de synthèse ayant un point d'ébullition dans la zone d'ébullition de l'essence sont surtout désirés, lorsque les produits primaires de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone doivent être transformés, par exemple par un traitement catalytique ultérieur, le cas échéant, avec mélange de carburant polymère obtenu par polymérisation à partir des produits de synthèse gazeux, en carburant pour automobiles et aviation à haut pouvoir antidétonant. Lorsque l'on essaie, avec les catalyseurs ordinaires, d'obtenir une augmentation de la proportion de produits de synthèse à point d'ébullition dans la zone de l'essence, il se produit toujours, malgré tout, environ 15-20 % de produits à poids moléculaire élevés. La formation relativement élevée de méthane est dans ce cas très préjudiciable. Cet état

de choses a conduit à opérer, dans presque tous les cas, de façon à obtenir des rendements élevés en produits de synthèse à poids moléculaire élevés, car, dans ce cas, il ne se forme que peu de méthane.

La demanderesse a trouvé qu'il se produit des actions surprenantes avec les catalyseurs au fer, aussi bien à la pression atmosphérique qu'à des pressions supérieures de l'ordre de 10-30 kg/cm² et à des pressions de synthèse plus élevées, si l'on ajoute, au gaz de synthèse, de faibles quantités, de préférence 0,5-5 % en volume, de substances, à réaction alcalines, gazeuses dans les conditions de la synthèse, par exemple de l'ammoniac, de la méthylamine, ou des dérivés de ces substances. Comme gaz de synthèse, on utilise dans ce cas, par exemple du gaz à l'eau, c'est-à-dire des mélanges gazeux contenant pour un volume d'oxyde de carbone, 1-1,4 volumes d'hydrogène. Le procédé s'applique aussi aux gaz de synthèse ayant une composition différente et contenant, pour un volume d'oxyde de carbone, 0,5-2,0 volumes d'hydrogène.

Comme produit à réaction alcaline le meilleur marché, l'ammoniac gazeux est recommandé, car, déjà en quantités relativement faibles par exemple 1 %, aussi bien à pression normale qu'à des pressions supérieures il a une influence considérable sur la composition des produits qui se forment. Ce qui est particulièrement avantageux, c'est que les catalyseurs appropriés pour le traitement, sous pression normale, des gaz de synthèse qui sont mélangés, suivant l'invention, à de l'ammoniac ou des substances gazeuses ayant une réaction analogue, sont des catalyseurs, ayant une teneur élevée en alcali. De tels catalyseurs, qui, jusqu'ici, dans la synthèse à la pression atmosphérique, favorisaient la formation de paraffines et réduisaient considérablement la formation de méthane, ne donnent, en présence d'ammoniac ou de composés analogues, presque pas d'hydrocarbures à poids moléculaire

élevé. Malgré cela, il n'y a pas formation accrue de méthane.

La charge (quantité de gaz que l'on fait passer par unité de volume de catalyseur) peut être considérablement augmentée par rapport aux charges habituelles, en particulier lorsqu'on opère sous pression élevée. On peut faire passer, par heure, et par dm³ de catalyseur, 300-500 litres de gaz, sans avoir à craindre de surcharge. La synthèse peut être réalisée avec recyclage.

Dans la conduite de la catalyse, on travaille à des températures croissant légèrement dans la direction du courant gazeux. De cette manière, on évite d'une part, la surcharge du catalyseur à l'entrée des gaz et d'autre part on réalise une utilisation régulière du catalyseur sur toute la longueur de la charge de catalyseur.

La teneur en oléfines des hydrocarbures liquides prenant naissance à partir de gaz de synthèse contenant de l'ammoniac est, en particulier dans les fractions à point d'ébullition plus élevé, relativement forte. Mais les produits de synthèse obtenus qui sont gazeux à la pression normale contiennent aussi beaucoup d'oléfines, de telle sorte que, par polymérisation de ces dernières et mélange des polymérisats aux hydrocarbures primaires on peut obtenir, d'une manière relativement simple, des carburants de grande valeur.

Ce qui est particulièrement étonnant, c'est que, avec la manière d'opérer suivant l'invention, il est possible d'obtenir une quantité plus ou moins grande de composés contenant de l'azote. La quantité de ces composés azotés, qui sont formés principalement d'amines primaires dépend des conditions de synthèse et de la composition des catalyseurs qui sont bien connus en ce qui concerne l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone.]

À côté des composés aminés, il se forme aussi d'autres produits azotés, par exemple du carbonate d'ammonium, carbamate d'ammonium, urée, etc. Leur récupération et leur mise en valeur est, dans le cadre de la synthèse des hydrocarbures, parfois d'une importance économique considérable.

Exemple 1. — Sur un catalyseur composé de 100 parties de fer, 5 parties de cuivre et de petites quantités de silicate alcalin, on fait passer du gaz à l'eau exempt de gaz carbonique et contenant 1 % d'ammoniac. La synthèse est conduite sous la pression atmosphérique, à 220° C, avec une charge de gaz de synthèse de 100 l H. On atteint un taux de transformation de CO de 85-95%, ce qui correspond à un taux de transformation de (CO + H₂) de 66-68%. La formation de méthane est de l'ordre de 8-10%. Le rapport de consommation s'élève à

0,7 vol. d'hydrogène par vol. d'oxyde de carbone.

Par suite de la formation réduite d'hydrocarbure à poids moléculaire élevé, la synthèse peut être poursuivie, pendant de longues périodes de temps, sans extraction du catalyseur le taux de transformation restant constant.

Le traitement des produits de synthèse obtenus indique que 5-6 % des produits obtenus ont un point d'ébullition supérieur à 320° C. La forte teneur en oléfines de l'ensemble des fractions est remarquable. Dans la fraction en C₂, on trouve, par exemple une teneur en oléfines de 70 %, tandis que dans le résidu de paraffine (320-460° C), il y a environ 59 % d'oléfines. Dans la fraction passant dans le domaine d'ébullition de l'essence (40-220° C), les produits de synthèse contiennent 5 % de produits oxygénés, surtout des alcools, et 9 % de composés azotés principalement des amines primaires. Dans la fraction passant dans le domaine d'ébullition des huiles Diesel (220-320° C), il y a 4 % de produits oxygénés, principalement des alcools, et en outre 6 % de produits azotés, surtout des amines primaires.

Exemple 2. — A partir d'une solution bouillante de nitrate correspondant, on précipite, avec une solution chaude de carbonate de sodium, un catalyseur contenant 100 parties de fer (Fe), 5 parties de cuivre (Cu). La masse précipitée est imprégnée avec du phosphate de potassium (P O₄H₂K) de telle sorte que le catalyseur terminé renferme, pour 100 parties de fer, 3 parties de K₂O sous forme de P O₄H₂K. Après séchage, le catalyseur est réduit, à 270° C, par de l'hydrogène avec une vitesse de courant gazeux de 1,5 m/sec. Pour la synthèse, on utilise du gaz à l'eau, mélangé avec 1,5 % en volume de NH₃. La température de synthèse s'élève à 215° C. La pression de synthèse est de 20 kg/cm². On fait passer, par heure, et par dm³ de catalyseur 100 l de gaz.

Les produits de synthèse obtenus contiennent 35 % de composants bouillants au-dessus de 320° C. Dans la fraction en C₁₁ il y a 57 % d'oléfines et la fraction d'hydrocarbures en C₁₈ contient environ 15 % d'oléfines.

Exemple 3. — Par précipitation avec une solution bouillante de carbonate de sodium, on prépare, de la manière habituelle, un catalyseur qui se compose de 100 parties de Fe, 5 parties de Cu, 10 parties de CaO et 10 parties de kieselguhr. Après lavage, la masse de catalyseur est imprégnée avec une lessive de soude de telle sorte que le catalyseur terminé ait une teneur en alcali, exprimée en K₂O et rapportée à sa teneur en fer, de 8 % de K₂O. Pour la synthèse, on utilise un gaz à l'eau contenant 3 % de N H₃ et

on fait passer, par heure et par dm³ de catalyseur 100 l de gaz de synthèse. La température de synthèse est de 198° C et la pression de 10 kg/cm².

Les produits de synthèse obtenus contiennent environ 15% de composés ayant un point d'ébullition supérieur à 320° C. Dans l'ensemble des produits liquides obtenus, il y a 18% de produits organiques azotés qui sont en majeure partie des amines primaires.

RÉSUMÉ.

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

1° On ajoute aux gaz de synthèse de faibles quantités, de préférence 0,5-5 %, de composés

à réaction alcaline et gazeux dans les conditions de synthèse, de préférence de l'ammoniac ou ses dérivés comme la méthylamine;

2° On utilise un catalyseur au fer avec une forte teneur en alcali;

3° On utilise des gaz de synthèse contenant pour un volume d'oxyde de carbone, 0,5-2 vol. d'hydrogène;

4° On fait passer, par heure, et par dm³ de catalyseur, 200-1.000 l de gaz de synthèse;

5° La synthèse est conduite avec recyclage;

6° Les températures du catalyseur croissent dans la direction du courant gazeux.

7° Les catalyseurs au fer employés sont réduits dans un courant gazeux ayant une vitesse d'au moins 1,5 m/sec.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

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