

Procédé de préparation de produits à haute teneur en esters par 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 9 juin 1950, à 13^h 30^m, à Paris.

Délivré le 5 novembre 1952. — Publié le 27 janvier 1953.

(2 demandes de brevets déposées en Allemagne les 11 juillet et 23 juillet 1949, au nom de Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT. — Déclaration des déposants.)

On sait que l'hydrogénation de l'oxyde de carbone, conduite avec des catalyseurs au fer, donne des produits qui contiennent des composés oxygénés. Dans ce cas, les catalyseurs au fer à employer sont, pour réaliser l'imprégnation habituelle par l'alcali, mélangés, la plupart du temps, avec de la potasse ou des composés du potassium et de l'acide facilement volatil, par exemple carbonate ou bicarbonate de potassium. Les composés oxygénés formés comprennent en majeure partie des alcools (souvent 85-90 %).

Pour de nombreux usages industriels, on désire avoir une formation accrue d'esters, qui trouvent un large débouché, comme solvants ou comme matière première pour les résines artificielles. En outre, à partir des esters provenant de l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, on peut obtenir, d'une manière simple, des acides carboxyliques particulièrement précieux du fait qu'ils sont à chaîne droite.

La demanderesse a découvert qu'il y a une formation d'esters essentiellement accrue lorsqu'on utilise, pour une synthèse sous 10-50 kg/cm², de préférence 20-30 kg/cm², des catalyseurs au fer contenant plus de 60 %, de préférence plus de 80 % de fer libre, rapportés au fer total, et 0,5-10 % de préférence 2-5 %, d'alcali, calculés en K₂O, sous forme de composés alcalins d'un acide non volatil, de préférence sous forme de sels de potassium des acides phosphorique, silicique, borique, tungstique, molybdique. Il est tout à fait surprenant de constater que, avec de tels catalyseurs au fer fortement réduits, qui, sous la pression normale, provoquent uniquement un rendement élevé en paraffine et une diminution de la formation de méthane, il se produit à des pressions de synthèse supérieures à la pression atmo-

sphérique, un rendement élevé en esters fortement accru comme on n'en avait jamais observé jusqu'ici.

Des catalyseurs au fer avec un degré de réduction de 60 à plus de 80 % de fer libre montrent une formation de composés oxygénés quatre à cinq fois plus élevée. Grâce à l'augmentation citée du degré de réduction du catalyseur au fer, on obtient, à côté d'une augmentation du rendement en composés oxygénés, un abaissement de la température de réduction d'environ 15-20° C, lorsque pour la synthèse, on travaille avec des taux de transformation habituels. En outre, il se produit un changement dans la composition des hydrocarbures formés. Dans le cas de catalyseurs au fer avec un haut degré de réduction, bien que l'on opère à des températures notablement inférieures à la température normale de synthèse, on n'obtient en général, qu'un faible rendement en hydrocarbures bouillant au-dessus de 320° C. Par contre, les catalyseurs au fer avec un degré normal de réduction qui correspondent à une teneur en fer libre de 25-45 % du fer total, donnent, en opérant sous 10-20 kg/cm², en général, surtout des hydrocarbures qui, suivant la nature du catalyseur, ont, en majeure partie, un point d'ébullition supérieur à 320° C.

Pour obtenir de bons rendements en esters, il est utile de réaliser le traitement réducteur habituel des catalyseurs avant leur mise en service, avec de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone ou des mélanges des deux gaz, à 250-300° C, avec des vitesses de courant gazeux élevées. Dans ce cas, la synthèse subséquente donne, déjà à 200-210° C, un taux de transformation (CO-H₂) de 60-70 %, ce qui correspond à un taux de transformation de l'oxyde de carbone de 80-88 %.

Comme gaz de synthèse il est avantageux d'utiliser un gaz le plus riche possible en oxyde de carbone car une teneur trop élevée en hydrogène provoque une formation accrue d'hydrocarbures oléfiniques. Un gaz riche en oxyde de carbone cause en outre, une formation accrue d'hydrocarbures à haut poids moléculaire. Le débit de gaz peut être supérieur au débit habituel de 100 l de gaz de synthèse par heure et par dm³ de catalyseur et, le cas échéant, peut être porté jusqu'à 500 l et même davantage de gaz par heure et par dm³ de catalyseur.

En utilisant du gaz à l'eau on peut obtenir, à une pression de synthèse de 10 kg/cm² un produit liquide qui, à côté de 20 % d'alcools, contient environ 20 % d'ester. En outre, il y a encore environ 5 % d'autres composés oxygénés, par exemple cétones, aldéhydes, acides.

De hauts rendements sont surtout obtenus lorsque la synthèse est conduite avec des températures croissant dans la direction du courant gazeux. A l'opposé de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone conduite dans des fours de réaction habituels pour la plupart refroidis avec de l'eau, et dans lesquels la transformation a lieu surtout dans le tiers supérieur de la charge de catalyseur, il se produit, avec des températures de catalyse croissant dans la direction du courant gazeux des taux de transformation réguliers tout le long de la charge, de telle sorte que des réactions secondaires et des décompositions indésirables ne se produisent pas. La réalisation d'une température de catalyse croissant dans la direction du courant gazeux peut être obtenue à l'aide d'agents réfrigérants spéciaux ou par une réfrigération par zones du four.

A l'opposé des autres catalyseurs au fer, qui donnent surtout des alcools, le procédé suivant l'invention ne provoque qu'une très faible formation de méthane. Tandis que, dans la synthèse habituelle sur des catalyseurs au fer avec un taux de transformation (CO-H²) de 55-60 % pour un seul passage du gaz, il y a une formation de méthane d'environ 8-12 %, on peut en opérant suivant l'invention, avec des taux de transformation de 60-65 %, abaisser la formation de méthane à 5 % et même moins.

Il est particulièrement avantageux de réaliser la synthèse en faisant repasser le gaz en circuit.

Déjà en seul passage le procédé suivant l'invention donne 60-65 % de produits liquides sous forme de composés à haut poids moléculaire. Dans le cas de gaz tournant en circuit les rendements en produits à haut poids moléculaire s'élèvent à 70-75 %. Dans ce cas, il est particulièrement avantageux, au point de vue économique, que les esters formés aient des points d'ébullition se trouvant dans la zone d'ébullition des produits à haut poids moléculaire.

Exemple 1. — Pour réaliser l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, on utilise un catalyseur comportant 100 parties de fer (Fe) et 5 par-

ties de cuivre (Cu). Ce catalyseur est précipité, à partir d'une solution chaude de nitrate métallique par du carbonate de sodium et débarrassé complètement par lavage de l'alcali restant. Puis on l'imprègne avec du phosphate de potassium (PO⁴H³K) de telle sorte qu'il renferme, pour 100 parties de fer (Fe) 7,9 parties de K²O. Ce catalyseur est réduit pendant une heure, à 300° C, avec un mélange gazeux composé de 3 parties en volume, d'hydrogène et d'une partie d'azote. La vitesse du courant du gaz réducteur de 1,2 m/sec (760 mmHg/0°). Après réduction, le catalyseur contient 62 % de fer libre, rapportés au fer total.

La pression de synthèse est de 10 kg/cm² et la température de 205° C. Comme gaz de synthèse, on utilise du gaz à l'eau avec un débit horaire de 100 l, mesurés dans les conditions normales, par dm³ de catalyseur. On obtient ainsi un taux de transformation de (CO-H²) de 61 %, en même temps, il se forme 4,9 % de méthane. Les produits de synthèse liquides contiennent, en moyenne, 17 % d'esters, en outre, il y a encore 23 % d'alcools et 4 % d'autres composés oxygénés.

57 % de produits de synthèse liquides ont un point d'ébullition supérieur à 320° C.

Exemple 2. — Un catalyseur, contenant 100 parties de fer, 25 parties de cuivre, 20 parties d'oxyde de chrome (Cr²O³) et 20 parties de kieselguhr (rapportés au fer métallique préparé par précipitation à l'aide d'une solution de carbonate de sodium à partir d'une solution chaude de nitrate correspondant et lavé complètement pour éliminer l'alcali retenu, reçoit à l'aide d'une solution de phosphate de potassium une imprégnation de 2 parties de K²O. Le catalyseur est ensuite réduit, pendant trois heures, par l'hydrogène avec une vitesse de gaz de 1,5 m/sec. Son degré de réduction correspond alors à 85 % de fer libre. Lorsqu'on fait passer sur ce catalyseur, sous une pression de synthèse de 20 kg/cm², du gaz à l'eau, on obtient, à 211° C, un taux de transformation (CO-H²) de 65-70 %. Le produit de synthèse obtenu contient une grande quantité de produits oxygénés par exemple 50 % dans la fraction d'hydrocarbures en C⁸, 40 % dans la fraction en C¹⁰. La proportion d'esters dans les produits liquides s'élève à environ 5 %. Environ 25 % des produits liquides ont un point d'ébullition supérieur à 320° C.

Un catalyseur préparé de la même manière, qui, par diminution du temps et de la température de réduction possède un degré de réduction de 40 % seulement nécessite, pour obtenir le même taux de transformation, une température de réaction de 280° C. Le produit liquide obtenu ne contient, dans les fractions correspondantes, que le quart ou le cinquième de la teneur ci-dessus en composés oxygénés. La teneur en composés bouillant au-dessus de 320° C s'élève, dans les produits liquides à 45 %.

RÉSUMÉ.

La présente invention a pour objet un procédé pour l'obtention de produits à haute teneur en esters par hydrogénation de l'oxyde de carbone avec emploi de catalyseurs au fer imprégnés par un alcali, procédé présentant les caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

1° Dans la synthèse à des pressions de 10-50 kg/cm² de préférence 20-30 kg/cm², on utilise des catalyseurs au fer, qui contiennent plus de 60 %, de préférence plus de 80 %, de fer libre, calculés sur le fer total et 0,5-10 %, de préférence 2-5 %, d'alcali, calculés en K₂O, sous forme de composé alcalin d'un acide non volatil, de préférence sous forme d'un sel alcalin des acides phosphoriques, silicique, borique, tungstique, ou molybdique;

2° Les catalyseurs employés sont réduits avec de grandes vitesses de courant gazeux, à 200°-320° C, par de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone ou des mélanges, en particulier des gaz riches en oxyde de carbone;

3° On emploie pour la synthèse des mélanges riches en oxyde de carbone;

4° Dans la synthèse, on travaille à des températures de catalyse croissant dans la direction du courant gazeux.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

et Société dite : YERGI GESELLSCHAFT

FÜR WÄRMETECHNIK M. B. H.

Par prescription :

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