

# BREVET D'INVENTION

Gr. 14. — Cl. 8.



N° 1.053.542

**Procédé pour la préparation de composés oxygénés avec emploi de catalyseurs riches en cuivre.**

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT et Société dite : LURGI GESELLSCHAFT FÜR WÄRMETECHNIK M. B. H. résidant en Allemagne.

**Demandé le 8 avril 1952, à 13<sup>h</sup> 23<sup>m</sup>, à Paris.**

Délivré le 30 septembre 1953. — Publié le 3 février 1954.

*(Demande de brevet déposée en Allemagne le 11 avril 1951, au nom de Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT. — Déclaration des déposants.)*

Dans l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone avec comme objectif l'obtention de proportions élevées en produits oxygénés, surtout en alcools, on a décrit jusqu'ici différents procédés. D'une part on a employé dans ce but des catalyseurs que l'on pourrait dire « de fusion », du type des catalyseurs bien connus utilisés pour la synthèse de l'ammoniac qui se composent essentiellement de fer avec addition de petites quantités d'oxyde d'aluminium, de silice et d'alcali. On a décrit d'autre part des catalyseurs de précipitation qui se composent principalement de fer avec de petites quantités d'activateurs, comme par exemple du cuivre, du calcium, du cérium, du vanadium et des alcalis, ainsi que, éventuellement, des supports comme par exemple du kieselguhr, des terres à blanchir en quantités plus ou moins grandes. Avec des catalyseurs de ce genre, on obtient des rendements en composés oxygénés qui s'élèvent, en pourcentage, à environ 50 %, calculés par rapport au produit primaire liquide. Par contre, jusqu'ici, on ne connaît que peu des catalyseurs qui favorisent, de façon notable, dans l'hydrogénation de l'oxyde de carbone, la formation d'esters. Les produits primaires provenant de l'hydrogénation du CO avec formation privilégiée de composés avec deux atomes d'oxygène, contiennent, il est vrai, constamment des quantités notables d'esters, cependant cette proportion est faible et s'élève, en général, au maximum à environ 10 % de la totalité des composés oxygénés.

En outre, il est désirable, si l'on a en vue une utilisation aussi économique que possible des gaz de réaction dont on dispose, de maintenir la formation de méthane dans des limites aussi faibles que possible et, en conséquence, de travailler à des températures aussi basses que possible. Pour les mêmes raisons, on travaille avec un taux de transformation  $\text{CO} + \text{H}_2$  élevé pour maintenir, à une

valeur faible, le nombre des phases de synthèse dans le cas d'une conduite en plusieurs phases de la synthèse, ce qui est toujours presque nécessaire. Dans certaines circonstances, il est même possible, dans ces conditions de synthèse, de travailler en une seule phase dans le cas de taux de transformation de CO très élevé.

On a trouvé que l'obtention de produits oxygénés avec une forte teneur en ester, à point d'ébullition assez élevé par hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone sur des catalyseurs au fer précipités contenant du cuivre peut être conduite de façon particulièrement favorable à des pressions supérieures à 5 atm, lorsque l'on emploie des catalyseurs, qui présentent, à côté d'une teneur en alcali libre comprise entre 4 et 15 %, de préférence 6 et 12 % (exprimée en  $\text{K}_2\text{O}$  et rapportée au fer total), ainsi que de petites quantités d'activateurs, plus de 15 %, de préférence entre 15 et 50 %, de cuivre. De tels catalyseurs présentent une activité extraordinairement élevée, c'est-à-dire que, à des températures de réaction relativement basses, on obtient déjà des taux de transformation de  $\text{CO} + \text{H}_2$  élevés. En même temps, par suite de la température de travail peu élevée, la formation de méthane qui, dans le cas de catalyseurs bien connus, en travaillant avec de bons rendements en composés oxygénés, est la plupart du temps de l'ordre d'environ 12-15 %, est ici très faible. En outre, la teneur élevée en cuivre permet aussi à côté d'un abaissement de la température de réaction, une diminution de la durée.

On a constaté qu'il est particulièrement avantageux d'employer des catalyseurs au fer qui ont un taux de réduction élevé. En conséquence, la teneur en esters dans les produits oxygénés est particulièrement favorable avec des catalyseurs qui contiennent plus de 50 %, de préférence plus de 70 %, de leur fer sous forme de fer libre.

Le mode de préparation des catalyseurs suivant l'invention ne se différencie pas de celui des catalyseurs de précipitation bien connus. On part, en général, de sels de fer et de cuivre, auquel cas il est avantageux de partir des nitrates. La précipitation a lieu, de la manière bien connue, à partir de solution bouillante des deux sels métalliques, avantageusement des nitrates, en utilisant également des solutions bouillantes de composés à réaction alcaline, comme par exemple l'ammoniaque, le carbonate de sodium ou le carbonate de potassium ou les hydroxydes correspondants. La valeur du pH, une fois la précipitation terminée, peut avantageusement être comprise entre 7 et 12, avantageusement entre 7 et 9. Le lavage peut être réalisé sous forme d'un lavage total ou partiel et dépend, entre autres, aussi du composé alcalin utilisé pour la précipitation. Dans le cas d'un lavage partiel, une teneur en alcali résiduel, comprise entre 5 et 15 %, avantageusement entre 6 et 12 %, d'alcali calculé sous forme de  $K_2O$  et rapporté au fer présent est favorable. La même quantité d'alcali, également, doit être incorporée, dans le cas d'un lavage total, par une imprégnation subséquente de la masse de catalyseur complètement lavée.

Après l'imprégnation ou le lavage partiel, conformément au but poursuivi, on ajuste la teneur en eau de la masse humide de catalyseur à une valeur comprise entre 55-70 % et on réalise ensuite le moulage du catalyseur. Dans ce cas, la mise sous forme de grains s'est révélée particulièrement intéressante. L'emploi d'un grain de catalyseur moulé est avantageux parce que la chute de poussière, dans ce cas, n'est que très faible. Par tamisage de la masse de catalyseur moulé, on obtient un grain de catalyseur de grosseur régulière qui permet, après la réduction, un travail sans ennui dans le four de synthèse.

Par action de gaz réducteurs, avantageusement de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène ou des mélanges hydrogène-azote, ou de mélanges de ces gaz par exemple gaz à l'eau, etc., on soumet à une réduction, à des températures comprises entre 200 et 350°, le catalyseur moulé. Il est particulièrement avantageux d'opérer à des températures comprises entre 250 et 300°, la proportion de fer métallique, rapportée au fer total, doit être, dans le catalyseur réduit, supérieur à 50 %.

La réduction elle-même peut avoir lieu en couches de catalyseur d'environ 30 cm, mais aussi en couches de 1 à 12 m maximum, éventuellement dans le four de synthèse lui-même. Le gaz utilisé pour la réduction doit être autant que possible exempt d'eau et de  $CO_2$ .

Après le traitement de réduction, les catalyseurs suivant l'invention peuvent être mis en service directement pour la synthèse. Par suite de leur forte activité, il faut débiter avec précaution, étant donné

que, déjà à des températures d'environ 190°, on atteint des taux de transformation  $CO + H_2$  d'environ 60 %. Les catalyseurs possèdent une longue durée de vie.

Le débit de gaz passant sur les catalyseurs suivant l'invention peut varier dans de grandes limites. Par exemple, on peut travailler avec 10 volumes de gaz/heure/volume de catalyseur. D'autre part, le débit peut être augmenté aussi jusqu'à 100 fois ce chiffre.

Les pressions de synthèse peuvent être comprises entre 5 et 100 atm et même davantage. On a constaté que les pressions comprises entre 30 et 50 atm sont avantageuses. On peut opérer en une ou plusieurs phases et avec des compositions de gaz comprises entre 0,5 et 2 parties de  $H_2$  par partie de  $CO$ . Il est avantageux, lors d'un mode opératoire en plusieurs phases, d'éliminer, entre les différentes phases, le gaz carbonique. En outre, il est favorable d'utiliser une marche avec recyclage pour ménager autant que possible les catalyseurs.

*Exemple 1.* — À partir d'une solution bouillante des nitrates correspondants, qui contiennent pour 50 parties, en poids de  $Fe$ , 50 parties, en poids de  $Cu$ , on précipite, en utilisant une solution bouillante de carbonate de sodium, à un pH de 7,1, le catalyseur correspondant. Immédiatement après on le lave bien et on l'imprègne à nouveau à l'aide de carbonate de potassium de telle sorte que l'on répartisse de façon régulière, 8 parties de  $K_2O$ , sous forme de  $CO_3K_2$ , dans la masse de catalyseur humide. Après un court séchage jusqu'à une teneur en eau d'environ 60 %, la masse de contact est mise en forme, dans une presse à filer, pour obtenir des grains de 5 mm, on sèche à une température de 105° pendant 24 heures puis on tamise sur un vibreur pour obtenir un grain de catalyseur régulier. Le taux de poussière s'élève à environ 4 % de la masse mise en œuvre.

Le catalyseur terminé est ensuite soumis à une réduction, dans un appareil de réduction, à 280°, avec un mélange formé de 75 % d'hydrogène et 25 % d'azote, pendant 1 heure, la vitesse des gaz, mesurée à froid, étant de 1,4 m/sec et maintenue à cette valeur. Le taux de réduction du catalyseur terminé, rapporté au fer total, est d'environ 80 %.

Ce catalyseur est ensuite utilisé, pour la synthèse, dans un four tubulaire double de 4,5 m de longueur. La pression de synthèse s'élève à 30 atm, le débit de gaz est de 100 l par litre de catalyseur et par heure. On n'a pas recyclé les gaz.

En utilisant du gaz à l'eau ( $CO : H_2 = 1 : 1-1 : 1,2$ ) on a obtenu à une température de 195°, un taux de transformation  $CO + H_2$  de 66 à 67 %, correspondant à un taux de transformation de  $CO$  de 88 à 90 %. Il s'est formé alors environ 5-6 % de méthane, calculés par rapport à  $CO + H_2$  transformé.

En utilisant un gaz riche en  $CO$  qui contient, pour

une partie de CO, 0,82 partie de H<sub>2</sub>, on a obtenu à une température de 198° un taux de transformation de CO + H<sub>2</sub> d'environ 69 à 70 %, correspondant à un taux de transformation de CO de 80 %. La formation de méthane s'élève dans ce cas à environ 4 à 5 %, calculés par rapport à CO + H<sub>2</sub> transformé.

Finalement, en utilisant un gaz riche en hydrogène, auquel cas, pour une partie de CO, on a 2 parties de H<sub>2</sub>, on a obtenu, à une température de 195°, un taux de transformation de CO + H<sub>2</sub> de 53 %. La formation de méthane est alors d'environ 6 à 6,5, le taux de transformation de CO s'élève dans ce cas à 98 %.

En utilisant du gaz à l'eau, le rendement en composés oxygénés s'élève à 55 %, y compris les alcools solubles à l'eau, en utilisant un gaz riche en oxyde de carbone, on obtient un rendement de 53 % et en utilisant des gaz riches en hydrogène on obtient un rendement de 59 %.

La proportion d'esters, rapportée au produit total est dans le premier cas d'environ 30 %, dans le deuxième d'environ 40 % et dans le dernier environ 22 %.

Si on réalise la précipitation à un pH de 9,1, au lieu d'un pH de 7,1, auquel cas on peut utiliser comme agent de précipitation du carbonate de potassium et finalement laver à une teneur en alcali restante d'environ 9, rapportée au fer présent et exprimée en K<sub>2</sub>O, on peut obtenir avec ce catalyseur, à des températures supérieures en moyenne de 5°, les mêmes taux de transformation, le rendement en composés oxygénés étant un peu plus faible.

*Exemple 2.* — Sur un catalyseur obtenu comme on l'a déjà décrit dans le précédent exemple et qui contient 8 % de K<sub>2</sub>O, rapportés au Fe, sous forme de carbonate de potassium, on fait passer du gaz à l'eau à une pression de synthèse de 10 atm et avec un débit de gaz de 150 litres, mesurés dans les conditions normales, par litre de catalyseur et par heure. A une température de 220°, on obtient un taux de transformation de CO + H<sub>2</sub> de 60 %. Le

produit liquide obtenu contient à côté de 20,9 % d'alcools, 1,7 % d'aldéhydes et de cétones et 16,7 % d'esters. Surtout dans le domaine d'ébullition supérieur à 200°, principalement au-dessus de 250°, la teneur en esters des fractions ayant le même nombre d'atomes de carbone est supérieure à 35 % et en partie supérieure à 45 %.

Dans le cas d'une élévation de la pression de synthèse à 30 atm, on obtient, à une température de 201°, le même taux de transformation. La formation de méthane s'élève ici à environ 4 à 5 %. Le produit liquide obtenu contient à côté de 15,7 % d'alcools, 1,9 % d'aldéhydes et 23,6 % d'esters.

Dans l'eau de réaction recueillie, il y a en outre encore une certaine quantité d'alcools et d'esters.

#### RÉSUMÉ

La présente invention a pour objet un procédé pour l'obtention de produits oxygénés avec une teneur élevée en esters, surtout dans les zones d'ébullition assez élevées, par hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone sur des catalyseurs au fer précipités, contenant du cuivre, à des pressions supérieures à 5 atm, de préférence supérieures à 10 atm, procédé caractérisé par les points suivants pris séparément ou en combinaison :

1° Les catalyseurs présentent, à côté d'une teneur en alcali libre comprise entre 4 et 15 %, de préférence 6 à 12 % (calculée en K<sub>2</sub>O et rapportée au fer total) ainsi que de petites quantités d'activateurs, une teneur en cuivre de plus de 15 % de préférence entre 15 à 50 %.

2° Les catalyseurs au fer employés présentent une teneur en plus de 50 %, de préférence plus de 60 % en fer libre.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT  
et Société dite : LURGI GESSELLSCHAFT  
FÜR WÄRMETECHNIK M. B. H.

Par procuration :

G. BEAU DE LOMÉNIE, André ARMENGAUD et G. HOUSSARD.