

Procédé d'hydrogénation catalytique d'oxyde de carbone.

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

Demandé le 27 janvier 1953, à 13^h 52^m, à Paris.

Dé livré le 31 mars 1954. — Publié le 30 septembre 1954.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 30 janvier 1952, au nom de Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.)

On connaît depuis longtemps l'emploi de catalyseurs au fer, au cobalt, et au nickel, pour l'hydrogénation de mélanges gazeux constitués par de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène. On a également proposé pour la conduite de cette hydrogénation les métaux du groupe du platine, comme par exemple le ruthénium. L'emploi de catalyseurs contenant du cuivre est également connu, à côté des catalyseurs oxydiques comme par exemple les catalyseurs à l'oxyde de zinc et à l'oxyde de chrome, pour la synthèse du méthanol. Enfin on a pu réaliser avec succès la synthèse dite isosynthèse également sur des catalyseurs oxydiques, par exemple les oxydes d'aluminium et de thorium.

On connaît depuis longtemps l'emploi de composés dits activateurs et promoteurs dans l'hydrogénation de l'oxyde de carbone ayant comme but l'obtention d'hydrocarbures aliphatiques liquides ainsi que de composés oxygénés, sur des métaux du groupe du fer, spécialement sur le fer, le cobalt, et le nickel. On a utilisé pour cela à peu près tous les métaux et métalloïdes du système périodique, en particulier ceux des groupes 1, 2, 3, 4 et 5. Parmi les activateurs le plus fréquemment employés selon la littérature figurent, selon l'espèce du catalyseur, à côté des alcalis, le thorium, l'aluminium, le silicium, le calcium, le magnésium et le cuivre. On sait avant tout qu'en quantités relativement faibles ces éléments confèrent déjà une certaine activité aux catalyseurs correspondants, mais cependant le calcium par exemple, qui se montre un bon activateur pour les catalyseurs au fer, nuit par contre à l'activité des catalyseurs au cobalt. De même l'emploi de cuivre comme activateur n'est favorable qu'avec les catalyseurs au fer et se montre nuisible pour les catalyseurs au nickel et au cobalt. L'argent doit avoir un effet analogue à celui du cuivre sur les catalyseurs au fer. Les quantités généralement utilisées pour l'activation sont comprises entre 0,5 et 5 % en poids, calculées par

rapport au métal correspondant du groupe du fer. Pour le fer lui-même on a utilisé jusqu'à 30 % environ de cuivre, calculés par rapport au fer, et même jusqu'à 100 % dans des cas isolés. Il s'agit ici de catalyseurs dits « calcinés », qui se montrent défavorables en ce qui concerne les rendements; les durées de vie, etc.; ces catalyseurs ne sont d'ailleurs mis en œuvre que pour la synthèse d'hydrocarbures. Toutefois, la quantité de cuivre dans les catalyseurs au fer n'est en général que de 5 % ou moins.

La demanderesse a trouvé que l'on pouvait réaliser le procédé d'hydrogénation catalytique d'oxyde de carbone à la pression normale ou jusqu'à des pressions de 100 atmosphères environ, de préférence sous des pressions comprises entre 10 et 50 atmosphères, avec obtention au choix, soit de produits de synthèse à forte proportion de composés oxygénés, de préférence d'alcools aliphatiques, soit de produits constitués en majeure partie par des hydrocarbures inférieurs ou supérieurs à teneur élevée en oléfines, et à des températures de synthèse de 150 à 300°, de préférence de 190 à 250°, de façon particulièrement facile et avec de bons rendements, en employant des catalyseurs précipités se composant de cuivre et de métaux du groupe du fer dans un rapport pouvant aller de 50 : 50 jusqu'à environ 95 : 5, auxquels on peut ajouter, en outre, les composés connus comme activateurs, comme par exemple des alcalis, des bases alcalino-terreuses, les oxydes de zinc, de chrome, d'aluminium et de thorium et/ou des supports.

Ce résultat est particulièrement surprenant du fait qu'une élévation de la proportion, au-dessus de la teneur optimum, des activateurs par exemple mentionnés à la page 1, n'a pour effet en général qu'une simple dilution du catalyseur employé, même si l'on utilise par exemple les oxydes de zinc, de chrome, d'aluminium et de thorium, possédant de même un effet catalytique.

On se sert utilement comme produits de départ, pour la préparation des catalyseurs de l'invention, des sels du cuivre bivalent, par exemple du nitrate, du chlorure ou du sulfate cuivriques; les sels du cuivre monovalent sont moins envisagés. On utilise plus ou moins largement des activateurs comme par exemple le fer, ou encore dans des cas spéciaux le cobalt et éventuellement le nickel; les bases alcalino-terreuses sont également souvent avantageuses. On peut en principe employer aussi avec les nouveaux catalyseurs les autres activateurs que l'hydrogénation de l'oxyde de carbone a fait connaître, utilement sous forme de leurs sels, par exemple de nitrates, de chlorures ou de sulfates.

La précipitation des catalyseurs de l'invention se fait à des températures de 80 à 110° environ par addition de solutions alcalines bouillantes, par exemple de solutions de carbonate de sodium, de potasse, d'ammoniac. Des températures de précipitation inférieures à 80° conviennent moins. Sans doute à de telles températures on peut également obtenir encore des catalyseurs actifs, mais la filtration devient plus difficile lorsque la température décroît. Il est avantageux d'ajouter la solution de cuivre à la solution alcaline et la précipitation doit avoir lieu le plus rapidement possible. On peut faire varier les concentrations en sels des solutions; la concentration en cuivre est utilement d'environ 20 à 60 g de cuivre par litre et la concentration de la solution alcaline doit être d'environ 50 à 120 g par litre d'hydroxyde ou de carbonate. On peut en principe travailler aussi avec des concentrations plus élevées ou plus basses. La précipitation elle-même peut être réalisée en plusieurs stades, mais une précipitation continue est particulièrement utile et l'on obtient alors une structure homogène du catalyseur; on accroît également en général dans une certaine mesure l'activité du catalyseur. La précipitation continue des catalyseurs permet de les obtenir de façon reproductible avec une facilité particulière.

Le pH après précipitation peut être situé entre 6 et 11, utilement entre 7 et 9. Les instruments que l'on trouve depuis peu sur le marché, à électrode de verre stable aux températures élevées, se sont montrés convenir particulièrement bien à la mesure des pH. Avec ces catalyseurs, l'emploi de supports, par exemple d'oxyde d'aluminium, de kieselguhr, d'argile, etc., s'est également dans certains cas révélé favorable.

La précipitation achevée, on doit éliminer le plus rapidement possible l'excès d'alcali de précipitation de la boue de catalyseur; on lave pour cela le plus rapidement possible par épuisement à l'eau chaude. Si la synthèse doit conduire à l'obtention d'une forte proportion de composés oxygénés, on doit maintenir dans le catalyseur une

teneur en alcali de 1 à 50 %, calculée en K_2O par rapport au fer présent. Cette teneur en alcali peut être obtenue soit par un lavage partiel, soit par imprégnation d'alcali, les composés du potassium donnant alors des résultats particulièrement favorables.

D'autre part, pour une synthèse devant conduire à l'obtention de produits principalement constitués par des hydrocarbures, il est nécessaire que le catalyseur ait une teneur en alcali, calculée en K_2O par rapport au fer, inférieure à 5 %, avec un rapport 90 Cu : 10 Fe du catalyseur. Si le catalyseur est constitué par 50 parties de cuivre pour 50 parties de fer, sa teneur en alcali doit être inférieure à 1 %. Cette teneur en alcali est utilement obtenue par un lavage poussé de l'excès d'alcali de précipitation. Dans la synthèse d'hydrocarbures, l'imprégnation de la masse de catalyseur par des sels alcalins des acides phosphorique, borique ou silicique, s'est révélée particulièrement utile. Avec l'emploi de sels alcalins de l'acide phosphorique, il s'est montré particulièrement favorable d'avoir dans ces catalyseurs un rapport oxyde alcalin (calculé en K_2O) : P_2O_5 d'environ 1 : 1. C'est le cas également pour une imprégnation à l'aide de sels alcalins, principalement de sels de potassium, de l'acide borique, correspondant à un rapport K_2O : B_2O_3 d'environ 1 : 1. Si l'on utilise les sels alcalins, principalement les sels de potassium, de l'acide silicique, le mieux est de maintenir un rapport K_2O : SiO_2 compris entre 1 : 3 et 1 : 6, éventuellement avec neutralisation ultérieure à l'acide nitrique.

En combinant les conditions d'obtention d'un produit primaire d'une proportion la plus élevée possible en composés oxygénés avec les conditions d'obtention d'un produit primaire formé avec le rendement le plus grand possible en hydrocarbures inférieurs ou supérieurs, on peut obtenir des produits primaires renfermant à volonté de 3 à 70 % environ de composés oxygénés, principalement d'alcools, par rapport au produit total.

L'imprégnation achevée, il est utile de procéder éventuellement, après un séchage intermédiaire préalable, à une formation de la masse du catalyseur. Des presses à cordes ou à fils, par exemple, se sont montrées convenir particulièrement bien à ce but. Pour de faibles productions il peut être suffisant de broyer mécaniquement après séchage la masse du catalyseur du précipité, sans formation préalable. On obtient ainsi un catalyseur dit en « petits morceaux ». On sèche ensuite le catalyseur jusqu'à avoir une faible teneur en eau, qui peut aller jusqu'à 15 % et qui est avantageusement comprise entre 3 et 8 %. La température de séchage doit se situer entre 50 et 150° et avantageusement entre 70 et 110°.

Comme avec presque tous les catalyseurs d'hydro-

génération d'oxyde de carbone, il est nécessaire ici aussi d'effectuer avant l'utilisation proprement dite une réduction à l'aide de gaz contenant de l'hydrogène et/ou de l'oxyde de carbone. La forte proportion de cuivre permet des températures de réduction basses, comprises entre 150 et 300°; utilement entre 150 et 250°, la température de réduction dépendant de l'application envisagée. La synthèse d'hydrocarbures nécessite en général des degrés de réduction peu élevés de préférence inférieurs à 40 %, et donc également des températures de réduction basses et de courtes durées de réduction. On désigne ici par degré de réduction la teneur en métal libre du métal du groupe du fer. Les catalyseurs donnant lieu de façon préférentielle à la formation de composés oxygénés doivent présenter des degrés de réduction supérieurs à 40 %, de préférence supérieurs à 60 %, et nécessitent des températures de réduction plus élevées et des durées de réduction plus longues. Dans tous les cas de réduction des catalyseurs, l'emploi de vitesses gazeuses élevées est favorable et l'on travaille avec des vitesses comprises entre 30 et 200 cm/sec, utilement entre 100 et 150 cm/sec, vitesses calculées dans les conditions normales. Cette condition permet, en outre, d'accroître considérablement la hauteur de la couche de catalyseur à réduire. On peut travailler par exemple avec des hauteurs de couche de 50 cm à 20 m, de préférence de 5 à 12 m, sans avoir de difficultés en ce qui concerne la régularité de la réduction. L'ensemble de la masse de catalyseur présente, après réduction un degré de réduction uniforme. Jusqu'à maintenant on effectuait la réduction de tels catalyseurs sur des couches de 1 à 35 cm. Le nouveau mode de réduction en couches importantes procure l'avantage qu'avec la basse température de réduction nécessitée par les catalyseurs de l'invention, on peut réaliser sans difficulté la réduction dans le four de synthèse lui-même, ce qui permet de supprimer un appareil spécial de réduction.

Le gaz de réduction est utilisé à la pression normale, mais il est également possible d'opérer en dépression ou sous une pression faible. On peut travailler en circuit fermé du gaz de réduction, qui doit être le plus anhydre possible et renfermer utilement moins de 1 g d'eau par mètre cube.

Déjà sous la pression normale le catalyseur de l'invention permet de réaliser des synthèses avec de bons résultats, la composition gazeuse pouvant varier d'environ 2 CO : 1H₂ jusqu'au-delà de 1 CO : 2H₂. On obtient les meilleurs résultats avec des pressions supérieures à 5 atmosphères, et mieux, supérieures à 10 atmosphères. En raison de leur activité parfaite, on peut facilement travailler avec une charge de gaz supérieure à celle utilisée jusqu'à maintenant dans l'industrie, par exemple de

500 litres de gaz de synthèse, et même davantage, par heure et par litre de catalyseur.

On peut recommander aux catalyseurs ci-dessus comme avantage particulier le fait qu'ils possèdent un pouvoir d'élimination des calories étonnamment bon. En ce qui concerne les séparations de carbone ils sont donc moins sensibles aux variations de température que par exemple les catalyseurs au fer, au nickel ou au cobalt.

Comme avec presque toutes les masses de contacts, il est ici aussi avantageux de travailler en circuit fermé, c'est-à-dire en faisant repasser dans le four une partie du gaz résiduel, mais on peut également n'effectuer qu'un passage direct. Le four de synthèse dans lequel on utilise le catalyseur de l'invention peut être refroidi par de l'eau et présenter ainsi des températures uniformes; mais il est encore possible d'utiliser d'autres milieux de refroidissement, par exemple formés de plusieurs composants, ce qui conditionne une synthèse avec gradients de température. Déjà en un stade on peut atteindre des transformations élevées, mais il est toutefois souvent avantageux de travailler en plusieurs stades, utilement avec extraction d'une partie de l'acide carbonique formé au cours de la synthèse. On peut réaliser la synthèse avec des couches de contact élevées, par exemple de 10 m de hauteur et au-delà.

Exemples de réalisation :

Exemple 1. — On chauffe à 90-100° une solution de nitrate de cuivre et de nitrate de fer, dont la concentration en cuivre et fer est de 40 g par litre et dans laquelle le rapport cuivre : fer est de 75 : 25, on la mélange de façon continue avec une solution de carbonate de sodium également portée au voisinage de 100°, le pH étant approximativement de 9-9,2 tout au long de la précipitation. La concentration de la solution de carbonate est d'environ 100 g de Na₂CO₃ anhydre par litre.

La masse de catalyseur précipitée est immédiatement lavée à l'eau distillée chaude pour enlever la plus grande partie de l'alcali (jusqu'à ce qu'il reste 0,4 % d'alcali, calculé en K₂O par rapport à la masse totale de catalyseur) puis imprégnée de carbonate de potassium de façon qu'elle contienne 8 parties de K₂O pour 100 parties de fer; soit 2 parties par rapport à l'ensemble du catalyseur. Cette masse est ensuite séchée vingt-quatre heures à l'étuve à 110°, broyée et tamisée à une grosseur de grain comprise entre 2 et 4 mm.

La réduction du catalyseur est effectuée à 300° pendant deux heures à l'aide d'un mélange de 75 % d'hydrogène et de 25 % d'azote. On arrive à un passage à peu près total à l'état métallique aussi bien du cuivre que du fer. Dans un four dit à double tube (24 × 44 mm) on charge 4,8 litres de ce catalyseur, sous une pression de synthèse de 30 atmosphères, par du gaz à l'eau en passage

direct, à raison de 100 litres de gaz par litre de catalyseur et par heure. Pour une température de 200° on arrive à une transformation de 61-62 %, la formation de méthane étant de 6 % par rapport à la somme $\text{CO} + \text{H}_2$ transformée.

Le produit liquide obtenu renferme 33 % de constituants passant au-dessus de 320°, constituants renfermant des quantités considérables d'esters (plus de 45 %). Dans la fraction 180-320° se trouve également une proportion élevée d'esters (plus de 40 %) à côté d'environ 8 % d'alcools. Dans la fraction 100-180° la proportion d'esters est d'environ 15 % et la teneur en alcools se monte à 35 %. Les quantités d'aldéhydes et de cétones avoisinent 8 %. L'eau réactionnelle contient d'assez grandes quantités de composés oxygénés solubles dans l'eau et en particulier d'alcools.

En doublant la charge gazeuse, on a une transformation $\text{CO} + \text{H}_2$ de 62 % à 218° et une formation de méthane d'environ 7 % de la quantité transformée d'hydrogène et d'oxyde de carbone. Le produit liquide contient une fraction de 29 % passant au-dessus de 320°. La proportion d'esters diminue un peu dans toutes les fractions, alors qu'au contraire la teneur en alcools augmente un peu dans toutes les fractions, de façon correspondante.

Pour une charge gazeuse de 300 l par litre de catalyseur et par heure, on a à 226° une transformation $\text{CO} + \text{H}_2$ de 62 % et une formation de méthane de 8 % de la quantité $\text{CO} + \text{H}_2$ transformée. 26 % environ du produit liquide passent au-dessus de 320°. Les quantités d'esters et d'alcools sont pratiquement les mêmes que dans les essais précédents.

En portant la charge gazeuse à 400 volumes par volume de catalyseur et par heure, on atteint à 235° une transformation $\text{CO} + \text{H}_2$ de 62,5 % et une formation de méthane d'environ 8,7 % de la quantité transformée $\text{CO} + \text{H}_2$. Les rendements en esters et alcools diminuent légèrement.

Si l'on élève finalement la charge gazeuse à 500 volumes par volume de catalyseur et par heure, on a pour une température de 242° une transformation $\text{CO} + \text{H}_2$ de 60 % et une formation de méthane de 9 % de la quantité transformée $\text{CO} + \text{H}_2$. Les rendements en esters et alcools continuent à diminuer un peu, cependant dans la fraction passant au-dessus de 320° par exemple, on a encore un rendement en esters et en alcools de 34 %, de 32 % dans la fraction 180/320° et de 10 % dans la fraction 100/180°. Les teneurs correspondantes en alcools sont 3,10 et 43 %. L'eau de la réaction contient à nouveau d'assez grandes quantités de composés oxygénés inférieurs. Le produit liquide renferme 26 % de composés à point d'ébullition supérieur à 320°.

Exemple 2. — On prépare de la même façon qu'à

l'exemple 1 un catalyseur renfermant 10 parties de fer pour 100 parties de cuivre et on l'imprègne de carbonate de potassium de façon à avoir 8 parties de K_2O pour 100 parties de cuivre. La réduction a lieu dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 1.

On opère dans un four de synthèse semblable à celui de l'exemple 1, et pour une pression de synthèse de 30 atmosphères de gaz à l'eau et avec une charge gazeuse de 100 volumes par volume de catalyseur et par heure, on a à 236° une transformation $\text{CO} + \text{H}_2$ de 65 %. La formation de méthane est de 8 % de la quantité $\text{CO} + \text{H}_2$ transformée. 28 % du produit liquide passent au-dessus de 320°. La proportion d'esters est de 36 % et celle d'alcools de 17 %. On a dans la fraction 180/320°, 32 % d'esters à côté de 12 % d'alcools, et dans la fraction 100/180°, 17 % d'esters et 22 % d'alcools. L'eau de la réaction renferme également d'assez grandes quantités de composés oxygénés inférieurs.

Exemple 3. — On précipite un catalyseur en ajoutant à une solution de carbonate de potassium à douce ébullition une solution bouillante renfermant du nitrate de fer et du nitrate de cuivre dans la proportion fer : cuivre de 1 : 1, la concentration étant de 45 g par litre. Le pH après précipitation est 7,1. Après lavage de la façon habituelle on imprègne de carbonate de potassium de façon à avoir 8 parties de K_2O pour 100 parties de fer. Après séchage pendant vingt-quatre heures à 110°, la masse de contact est broyée et tamisée à une grosseur de grain comprise entre environ 1,5 et 3,5 mm. La réduction est effectuée pendant quatre-vingt-dix minutes à 200° à l'aide d'hydrogène passant à une vitesse linéaire de 1,5 m/sec. Le taux de réduction est d'environ 62 %.

Si l'on met ce catalyseur en service dans un des fours mentionnés plus haut, sous une pression de synthèse de 30 atmosphères de gaz à l'eau en passage direct, on a, à 200°, une transformation de 72 % de $\text{CO} + \text{H}_2$ et une formation de méthane de 7,7 % par rapport à la quantité transformée $\text{CO} + \text{H}_2$.

Si l'on fait travailler le même catalyseur dans les mêmes conditions avec un gaz composé d'environ 50 parties d'oxyde de carbone, 40 parties d'hydrogène, le reste étant constitué par du gaz carbonique, de l'azote et du méthane, on peut atteindre à 198°, une transformation $\text{CO} + \text{H}_2$ de 67 %; la formation de méthane est de 4 % de la quantité transformée $\text{CO} + \text{H}_2$.

Si l'on fait travailler le catalyseur dans les mêmes conditions avec un gaz contenant 31 % de CO , 61 % de H_2 , le reste étant du gaz carbonique, de l'azote et du méthane, on observe à 195° une transformation $\text{CO} + \text{H}_2$ de 55 % et une formation

de méthane d'environ 7 % de la quantité transformée $\text{CO} + \text{H}_2$.

Les produits liquides de tous les essais renferment des quantités considérables de composés oxygénés. On a ainsi dans le premier cas, dans la fraction passant au-dessus de 320° : 45 % d'esters et 5 % d'alcools, dans la fraction à $180/320^\circ$: 33 % d'esters et 17 % d'alcools, et dans la fraction $100/180^\circ$: 14 % d'esters et 32 % d'alcools. On a trouvé également dans cette fraction environ 7 % d'aldéhydes et de cétones. La proportion de produits passant au-dessus de 320° est de 31 % du produit liquide.

Dans le cas du gaz riche en oxyde de carbone, la proportion en produits passant au-dessus de 320° est de 52 % du produit liquide, avec une teneur en esters d'environ 50 % et en alcools de 3 %. Dans la fraction $180/320^\circ$, on a 30 % d'esters et 10 % d'alcools, et dans la fraction $100/180^\circ$, 13 % d'esters et 31 % d'alcools. La proportion d'oxocomposés est de 9 % dans la fraction $100/180^\circ$ et de 3 % dans la fraction $180/320^\circ$.

Enfin, avec le gaz riche en hydrogène, le produit liquide contient une fraction de 35 % passant au-dessus de 320° . La teneur en esters est maintenant tombée à 29 % et l'on a, en outre, 7 % d'alcools. On a dans la fraction $180/320^\circ$ environ 23 % d'esters et 30 % d'alcools et dans la fraction $100/180^\circ$, 7 % d'esters et 41 % d'alcools. On trouve environ 6 % d'oxocomposés dans la fraction $100/180^\circ$ et environ 3 % dans la fraction $180/320^\circ$.

Exemple 4. — De la même façon qu'à l'exemple 3, on précipite un catalyseur comprenant 75 parties de cuivre et 25 parties de fer. Après lavage de la façon habituelle, on l'imprègne de phosphate dipotassique de façon qu'il renferme une quantité de phosphate de potassium correspondant à une quantité de K_2O égale à celle de fer. Après séchage et broyage de la façon connue, on le réduit deux heures à 300° par l'hydrogène circulant à une vitesse de 1,5 m/sec.

En travaillant comme dans les exemples précédents dans un four de synthèse et avec du gaz à l'eau, on obtient à 310° une transformation $\text{CO} + \text{H}_2$ de 65 % et une formation de méthane égale à 5 % de la quantité transformée $\text{CO} + \text{H}_2$. La pression de synthèse est de 30 atmosphères.

Le produit liquide obtenu renferme 36 % de constituants passant au-dessus de 320° . La proportion d'esters est de 35 % et celle d'alcools de 3 %. On a 35 % d'esters et 10 % d'alcools dans la fraction $180/320^\circ$ et dans la fraction $100/180^\circ$, 17 % d'esters et 45 % d'alcools.

Exemple 5. — Comme à l'exemple 1, on précipite un catalyseur que l'on imprègne d'orthosilicate de potassium, de façon à avoir, pour cent, 5 parties de K_2O et 2,5 parties de SiO_2 pour l'ensemble du catalyseur. Après séchage à 110° ,

broyage et tamisage à une grosseur de grain comprise entre 1,5 et 3 mm, on réduit le catalyseur à 200° pendant soixante minutes, puis on le met en service dans un des fours déjà mentionnés sous une pression de synthèse de 10 atmosphères de gaz à l'eau, avec un rapport de 1 à 2,5. Pour une température de 215° on a une transformation $\text{CO} + \text{H}_2$ de 61 % et une formation de méthane d'environ 1 % de la quantité transformée $\text{CO} + \text{H}_2$. Le produit liquide obtenu renferme environ 70 % de constituants passant au-dessus de 320° , dans lesquels on trouve environ 3 % d'esters et d'alcools. La fraction $180/320^\circ$ renferme au total environ 12 % de composés oxygénés et 65 % d'oléfines et la fraction $100/180^\circ$, environ 15 % de composés oxygénés et 67 % d'oléfines.

Exemple 6. — On prépare un catalyseur de la même façon qu'à l'exemple 5, mais on l'imprègne de 1,5 partie pour 100 de K_2O et 4 parties de SiO_2 par rapport au catalyseur total, au lieu de 5 parties de K_2O et 2,5 parties de SiO_2 . La grosseur de grain, ainsi que les conditions de réduction et de synthèse, sont identiques à celles de l'exemple 5. La température de réaction est 211° et la transformation $\text{CO} + \text{H}_2$, 63 %.

Le produit liquide obtenu contient 25 % de constituants passant au-dessus de 320° , dans lesquels on trouve de faibles quantités d'esters. La fraction $180/320^\circ$ comprend environ 15 % de composés oxygénés et 55 % d'oléfines. La fraction $100/180^\circ$ renferme 10 % de composés oxygénés et 61 % d'oléfines.

RÉSUMÉ

La présente invention concerne un procédé d'hydrogénation catalytique d'oxyde de carbone entre 1 et 100 atmosphères, de préférence entre 10 et 50 atmosphères, avec obtention à volonté, soit de produits de synthèse à forte proportion de composés oxygénés, de préférence d'alcools aliphatiques, soit de produits constitués en majeure partie par des hydrocarbures inférieurs ou supérieurs, à des températures comprises entre 150° et 300° , de préférence entre 190° et 250° , caractérisé par les points suivants considérés isolément ou en combinaison :

1° On emploie des catalyseurs précipités constitués par du cuivre et des métaux du groupe du fer, de préférence du cobalt et du fer, dans un rapport allant de 50 : 50 à environ 95 : 5, et pouvant éventuellement renfermer, en outre, d'autres composés connus comme activateurs, par exemple des bases alcalino-terreuses, des alcalis, des oxydes de zinc, de chrome, d'aluminium et de thorium, et/ou des supports;

2° La précipitation des catalyseurs est effectuée d'une façon continue;

3° Après la précipitation, le pH est compris entre 6 et 11, utilement entre 7 et 9;

[1.074.045]

— 6 —

4° Pour une synthèse devant conduire à l'obtention d'une forte proportion de composés oxygénés, on maintient dans le catalyseur, par imprégnation ou éventuellement encore par une simple élimination partielle par lavage de l'alcali de précipitation, une teneur en alcali de 1 à 50 %, calculée en K_2O par rapport au fer présent;

5° Pour une synthèse devant conduire à l'obtention de produits constitués principalement, par des hydrocarbures, on maintient dans le catalyseur, par une élimination poussée par lavage de l'excès d'alcali de précipitation, une teneur en alcali, calculée en K_2O et par rapport au fer, inférieure à 5 % pour un rapport 90 Cu : 10 Fe, et inférieure à 1 % pour un rapport 50 Cu : 50 Fe;

6° La masse de catalyseur est imprégnée de sels alcalins des acides phosphorique, silicique ou borique;

7° La masse du catalyseur est imprégnée de sels alcalins, principalement de sels de potassium, de l'acide phosphorique, avec maintien d'un rapport $K_2O : P_2O_5$ d'environ 1 : 1;

8° La masse du catalyseur est imprégnée de sels alcalins, principalement de sels de potassium, de l'acide borique, avec maintien d'un rapport $K_2O : B_2O_3$ d'environ 1 : 1;

9° La masse du catalyseur est imprégnée de sels alcalins, principalement de sels de potassium, de

l'acide silicique, avec maintien d'un rapport $K_2O : SiO_2$ compris entre 1 : 3 et 1 : 6, éventuellement avec neutralisation ultérieure;

10° La masse de catalyseur, éventuellement après une formation préalable, est soumise après séchage à une réduction à l'aide de gaz contenant de l'hydrogène et/ou de l'oxyde de carbone, à des températures comprises entre 100 et 300°, utilement entre 150 et 250°, les catalyseurs destinés à la synthèse d'hydrocarbures présentant en général des degrés de réduction inférieures à 40 %, par rapport au métal du groupe du fer, tandis que les catalyseurs destinés à l'obtention préférentielle de composés oxygénés présentent des degrés de réduction, calculés par rapport au métal du groupe du fer, supérieurs à 40 %, de préférence supérieurs à 60 %;

11° On emploie des vitesses gazeuses élevées, comprises entre 30 et 200 cm/sec et utilement entre 100 et 150 cm/sec, pour la réduction des catalyseurs utilisés;

12° Le catalyseur est réduit en couches d'une hauteur de 50 cm à 20 m, principalement de 5 à 12 m.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT
et Société dite : LURGI

GESELLSCHAFT FÜR WÄRMETECHNIK M. B. H.

Par procuration :

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