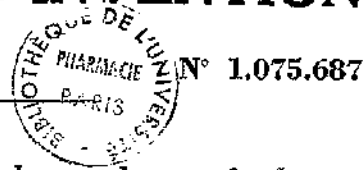


BREVET D'INVENTION

Gr. 14. — Cl. I.



Procédé d'hydrogénation de l'oxyde de carbone sur des catalyseurs fondus au cuivre.

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

Demandé le 14 mars 1953, à 11^h 46^m, à Paris.

Délivré le 14 avril 1954. — Publié le 19 octobre 1954.

(3 demandes déposées en Allemagne au nom de Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT : un brevet, le 17 mars 1952 : deux brevets additionnels, le 19 janvier 1953.)

On sait que dans l'hydrogénation de l'oxyde de carbone par l'hydrogène, principalement sur des catalyseurs au fer, à côté d'une utilisation de catalyseurs précipités, on emploie souvent aussi des catalyseurs fondus et frittés. En pratique ces catalyseurs fondus et frittés sont exclusivement utilisés par exemple en synthèse dite « synthèse fluidisée », les catalyseurs précipités ne répondant pas aux conditions mécaniques de ce procédé. On s'est également servi, en synthèse humide sur catalyseurs fixes ou en mouvement, de catalyseur fondus et frittés se présentant sous forme de poussière ou à l'état granulé. Pour la synthèse avec des catalyseurs fixes placés dans des tubes, les catalyseurs fondus et frittés n'ont été jusqu'à présent proposés que d'une façon isolée. La raison pourrait en être que ces catalyseurs exigent en générale, pour conduire à une transformation de $\text{CO} + \text{H}_2$ suffisamment importante pour être utilisable industriellement, une température de travail supérieure à celle des catalyseurs précipités.

Les catalyseurs fondus et frittés proposés jusqu'à maintenant sont constitués pratiquement par plus de 90 % et, de préférence, même plus de 95 % de fer. On a proposé, comme produits additionnels, des activateurs, par exemple les oxydes d'aluminium et de zirconium, le bioxyde de titane ainsi que la silice et d'autres composés. Une teneur en alcali peu élevée, en général limitée à 1 % de la quantité de fer présente, doit de même conférer une activité. Ces catalyseurs du type des catalyseurs fondus connus pour la synthèse de l'ammoniac sont préparés en fondant dans une atmosphère oxydante, séparément ou en mélange, du fer ou de la poudre de fer, éventuellement de la poudre d'oxyde de fer, l'addition des activateurs se faisant soit à l'avance soit au cours de la fusion. Au lieu d'une fusion, on a déjà proposé de ne chauffer la poudre correspondante

que jusqu'à frittage afin d'obtenir une masse de contact à structure poreuse. Toutefois ces méthodes de travail ne semblent pas jusqu'à présent avoir été utilisées à une échelle industrielle pour l'hydrogénation de l'oxyde de carbone.

La demanderesse a trouvé que le procédé d'hydrogénation de l'oxyde de carbone sur catalyseurs au fer fondus ou frittés, contenant au moins 5 % de cuivre, et de préférence 15 %, par rapport au fer présent, ainsi qu'éventuellement les activateurs habituels, à des températures d'environ 150 à 350°, de préférence de 180 à 270°, et sous des pressions de 1 à 200 atm, de préférence de 10 à 5 atm, peut être réalisé de façon particulièrement facile et avec de bons rendements si ces catalyseurs fondus et frittés sont réduits ou formés à des températures inférieures à 35°, de préférence inférieures à 300 °C. Selon cette méthode de travail, l'hydrogénation de l'oxyde de carbone peut être conduite à des températures beaucoup plus basses que celles des synthèses effectuées avec les catalyseurs fondus et frittés proposés précédemment. Simultanément l'addition de cuivre provoque une diminution considérable dans les produits primaires de la fraction indésirable des composés en C1-C2. On a d'autre part une réduction très importante de la propriété nuisible des catalyseurs fondus et frittés connus jusqu'à maintenant, de provoquer la formation d'une quantité relativement importante de carbone au cours de la synthèse, ce qui a pour effet de conduire à des difficultés techniques considérables et à diminuer fortement l'activité du catalyseur. Au contraire de ce qui avait lieu précédemment, la teneur élevée en cuivre permet la réduction et la formation dans le four de synthèse même, à basse température, inférieur à 350 °C.

On doit considérer comme particulièrement avantageux le fait que ces catalyseurs ne présentent pas

ici de retrait, pouvant donner lieu à la formation d'espaces vides et de canaux dans les réacteurs équipés par exemple avec des tubes.

On doit spécialement remarquer que le procédé peut être mis en œuvre avec des rendements excellents, en particulier en produits de synthèse à fraction élevée en composés oxygénés de poids moléculaire élevé, à savoir principalement en esters, si le catalyseur renferme plus de 20 %, et de préférence plus de 25 %, de cuivre, et plus de 4 %, de préférence de 6 à 10 %, d'alcali calculé en K_2O , ces deux teneurs étant rapportées au fer présent, tandis que simultanément la teneur en fer libre, après réduction ou formation, est d'au moins 80 % du fer total.

Les composés prenant naissance au cours de la synthèse comprennent les trois états à la température ordinaire: les hydrocarbures gazeux, la majeure partie des hydrocarbures liquides et des alcools et les hydrocarbures solides à poids moléculaire élevé. L'eau réactionnelle formée renferme des alcools inférieurs précieux. La composition du produit principal des hydrocarbures liquides et des alcools est du plus grand intérêt pratique. Selon les conditions de préparation des catalyseurs et la forme sous laquelle on ajoute l'alcali, la teneur élevée en alcali permet une large spécialisation de ces produits de synthèse.

Les catalyseurs fondus et frittés rapidement et complètement réduits, par exemple à 350 °C, mais également à des températures plus basses, c'est-à-dire les catalyseurs présentant un taux de réduction supérieur à 80 % du fer et une teneur élevée en cuivre et en alcali, supérieure à 4 % en K_2O par rapport au fer présent, conduisent par exemple dans une mesure élevée à la formation de composés oxygénés passant au-dessus de 320°, dans lesquels non seulement les esters représentent un pourcentage très élevé du produit total, par exemple supérieur à 25 et de préférence à 35 % en poids, et dépassant de beaucoup la quantité d'alcools, mais aussi la partie entière des produits passant au-dessus de 320° atteint une valeur étonnamment grande pour des catalyseurs fondus et frittés, supérieure à environ 25 %. Dans la fraction 30/180°, les alcools prédominent ici dans les produits oxygénés. Dans la fraction 180/320 °C, la teneur en esters est d'environ 20/30 % en poids, presque toujours supérieure ainsi à la teneur en alcools.

Si, au lieu d'ajouter le composant alcalin aux catalyseurs fondus par exemple sous forme de KOH ou de H_2CO_3 , on l'ajoute par exemple sous forme de silicate de potassium, on augmente la formation d'hydrocarbures supérieurs au détriment de celle des esters.

Il est d'autre part très caractéristique qu'une réaction incomplète du même catalyseur, qui doit

sans doute contenir un peu moins d'alcali, permette également une teneur élevée des produits de synthèse en composés oxygénés, qu'alors toutefois on a une régression de la teneur en esters des produits oxygénés, tandis que la teneur en alcool augmente fortement. Dans ce but, c'est-à-dire dans une synthèse conduite en vue de l'obtention de produits renfermant plus de 50 % de composés oxygénés sans quantités particulièrement importantes d'esters, on doit employer des catalyseurs fondus et frittés dont la teneur en cuivre soit supérieure à 5 et de préférence à 20 %, la teneur en alcali supérieure à 1,5 et de préférence à 4 %, et la teneur en fer libre inférieure à 80 %, et de préférence comprise entre 20 et 60 % de la quantité totale de fer.

Au contraire de la synthèse avec catalyseurs précipités, dans laquelle en général des catalyseurs présentant un taux de réduction supérieur à 60 % et de préférence à 80 % du fer présent, sont un indice de résultats favorables pour l'obtention de plus de 50 % de composés oxygénés, on peut de façon surprenante, en travaillant avec des catalyseurs fondus et frittés, arriver également à un accroissement notable de la formation de produits oxygénés, à 60 % et plus, en utilisant les catalyseurs de l'invention fer-cuivre-alcali dont les taux de réduction ne sont que de 20 à 60 %.

Un autre avantage de la méthode de travail de l'invention est que la formation de méthane, en général indésirable dans l'hydrogénation de l'oxyde de carbone, est seulement faible avec les catalyseurs de l'invention et ne représente qu'une fraction de la formation de méthane observée jusqu'à présent. En outre, la teneur en produits à point d'ébullition supérieur à 320 °C est un général plus élevée qu'avec les catalyseurs fondus et frittés connus jusqu'ici. On peut atteindre sans difficultés des rendements supérieurs à 30 %.

Le procédé de l'invention est réalisé au mieux avec des catalyseurs fixes, mais autour desquels peut circuler aussi selon les cas, un agent de refroidissement liquide. Le procédé est également utilisable en synthèse avec un catalyseur en poudre (« synthèse fluidisée »). Dans le premier cas, on utilise des grosseurs de grain comprises entre environ 0,5 et 6 mm, de préférence entre 1 et 4 mm. Dans la synthèse en couche tourbillonnaire, on emploie un grain inférieur à 0,5 et de préférence à 0,2 mm. Enfin, le procédé de synthèse dite humide peut être réalisé avec toutes les grosseurs de grains.

La réduction ou la formation des catalyseurs de la demande est entreprise au mieux avec une vitesse gazeuse élevée, supérieure à 50 cm et de préférence à 120 cm/s, mesurée dans les conditions normales, éventuellement dans le four de synthèse même. La réduction ou la formation peuvent être réalisées à la pression normale, sous pression ou en dépression à la pression normale de préférence à des vitesses

gazeuses de 50/150 cm/s (dans les conditions normales), sous pression à des vitesses effectives de 5 à 40 cm/s, la teneur en H₂O du gaz de réduction étant simultanément maintenue inférieure à 1 g/m³ et de préférence inférieure à 0,1 g/m³.

En travaillant avec des catalyseurs fournissant moins de 80 %, de préférence de 20 à 60 % de composés oxygénés, il s'est montré particulièrement convenable d'effectuer la réduction ou la formation par des gaz contenant de l'hydrogène et/ou de l'oxyde de carbone pendant environ 30/90 mn dans un domaine de températures allant de 300 à 350 °C, pendant environ 90/240 mn dans un domaine de température allant de 250 à 300 °C et pendant plus de 240 mn et jusqu'à 600 mn au-dessous de 250°. Pour tous les catalyseurs fondus ou frittés fer-cuivre-alkali de la demande l'emploi de gaz de synthèses riches en oxyde de carbone est valable en vue d'accroître l'obtention de produits oxygénés à poids moléculaire élevé, en particulier d'esters. On se sert convenablement des mêmes catalyseurs avec des gaz riches en hydrogène si l'on doit obtenir moins de produits de poids moléculaire élevé avec une teneur moindre en composés oxygénés, toutefois, avec une teneur élevée en alcools, en particulier en alcools présentant de 5 à 18 atomes de carbone.

Comme activateurs des catalyseurs mentionnés, on peut envisager par exemple les oxydes de chrome, de manganèse, d'aluminium, de calcium, le bioxyde de titane, la silice, les alcalis ou les bases alcalino-terreuses.

La préparation des catalyseurs fondus utilisés est simplifiée du fait qu'une partie du mélange des composants de la fusion est constituée par des sels à propriétés oxydantes. Les nitrites, nitrates ou perborates se sont montrés convenir particulièrement bien à ce but.

La conduite de la réduction ou de la formation dans les fours de synthèse même permet d'économiser une installation de réduction spéciale qui était jusqu'ici nécessaire dans la plupart des cas.

La préparation des catalyseurs de l'invention se rattache partiellement aux méthodes déjà connues, mais en diffère toutefois fondamentalement dans ses détails. Le fer présent dans le catalyseur peut être utilisé sous forme de métal, utilement sous forme d'oxyde. Le cuivre peut également être employé sous forme d'oxyde, aussi bien cuivreux que cuivrique. Dans certains cas, cependant, l'emploi de cuivre métallique est particulièrement favorable. Pour l'oxydation, il est aussi fréquemment favorable d'utiliser une certaine partie des métaux sous forme de sels, par exemple de nitrates ou de perborates, en particulier si la fraction présente sous forme de métal est importante.

Dans la préparation des catalyseurs fondus, la substance de départ peut aussi bien se présenter

sous forme de poudre qu'en morceaux. Il s'est montré particulièrement convenable, dans la préparation des catalyseurs frittés, d'ajouter le fer et le cuivre utilisés comme substances de départ sous forme d'une poudre aussi fine que possible, d'une grosseur de grain inférieure à 100 μ , et utilement inférieure à 10 μ .

Dans la préparation des catalyseurs frittés, la température et la durée du frittage sont d'une importance considérable. Si l'on part des métaux, on doit travailler à des températures plus basses qu'avec les oxydes. La durée du frittage dépend de la structure de grain désirée. En augmentant cette durée, on observe une croissance du grain et une diminution du volume des pores. L'atmosphère utilisée pour la fusion et le frittage doit être oxydante pour transformer dans une large mesure en oxydes les composants métalliques ainsi que pour éviter une réduction prématurée des oxydes. L'addition d'activateurs, lorsqu'il s'agit des éléments connus dans la littérature pour l'hydrogénation de l'oxyde de carbone, et de leurs composés, peut se faire avant la fusion mais aussi au cours de cette dernière. Avec les catalyseurs frittés, l'addition d'activateurs avant frittage est en général favorable. On peut parfois imprégner le matériau fritté à l'aide par exemple de solutions aqueuses d'activateurs puis le soumettre à un frittage ultérieur. L'addition d'alkali, par exemple sous forme de carbonate et de silicate de potassium, de nitrate de sodium, etc., est ainsi possible.

Le refroidissement de la masse fondue est réalisé au mieux à l'air. On broie ensuite la masse fondue ou frittée, les grains de catalyseur servant à l'hydrogénation de l'oxyde de carbone devant posséder, dans le cas d'une synthèse en tubes, un diamètre d'environ 0,5 à 5 mm, avantageusement de 1 à 3 mm. Pour une synthèse en phase liquide le diamètre des grains peut être avantageusement beaucoup plus petit, par exemple inférieur à 100 μ . La poussière formée peut être ajoutée sans hésitation à une nouvelle fusion.

Par suite de leur faible tendance à provoquer la séparation de carbone, les catalyseurs de l'invention peuvent aussi être employés en « synthèse fluidisée », ainsi que dans les procédés d'hydrogénation de l'oxyde de carbone utilisant une vitesse gazeuse très supérieure à celles du « système fluidisé ». Aussi bien sous forme de poudre qu'à l'état granulé on peut employer les catalyseurs de l'invention pour l'hydrogénation de l'oxyde de carbone en phase liquide, principalement en phase huileuse.

La régénération des catalyseurs fondus hors d'usage peut se faire dans l'état de la technique par une refusion oxydante, éventuellement après un traitement préalable à l'hydrogène. Dans des cas spéciaux, il suffit d'un traitement oxydant prudent à l'aide de gaz à faible teneur en oxygène, par

exemple de 0,5 à 5 %, pour éliminer par grillage le carbone déposé sur le catalyseur, une réactivation par des gaz réducteurs étant ensuite nécessaire. Cette dernière opération peut être également utilisée selon les cas pour les catalyseurs frittés. Dans un traitement complet de la masse du catalyseur, il peut être suffisant dans des cas isolés de soumettre cette masse, après broyage à la grosseur de grain déjà indiquée plus haut, à un nouveau frittage. Ces catalyseurs fournissant fréquemment, du fait de leur structure un peu différente de celle résultant de leur première préparation, des résultats également un peu différents, on ne peut parfois éviter le traitement par voie chimique avec séparation en composants de départ isolés.

On peut déjà employer des pressions d'environ 1 atm pour l'hydrogénation de l'oxyde de carbone. Les résultats de synthèse favorables sont toutefois obtenus en travaillant au-dessus de 5 atm, par exemple entre 10 et 40 atm. La charge gazeuse peut varier dans de larges limites, par exemple entre 10 et 1 000 vol par volume de catalyseur et par heure. Le domaine de températures est compris entre 150 et 350 °C en travaillant avec des catalyseurs fixes, de préférence entre 170 et 270 °C, le rapport CO:H₂ pouvant se situer entre 1:0,5 et 1:5. La marche en cycle fermé est dans tous les cas favorable, par exemple de 1 + 1 à 1 + 4. On peut naturellement aussi travailler avec un passage unique. Dans le procédé à couche tourbillonnaire, et selon les cas également dans la synthèse dite synthèse humide, on peut parfois opérer à des températures de synthèse encore plus élevées.

En travaillant avec des catalyseurs fixes, on peut se servir de tubes hauts et larges, par exemple de 10 à 25 m, et d'un diamètre pouvant être compris entre environ 10 et 100 mm, de préférence entre 30 et 50 mm. On peut naturellement utiliser aussi des tubes courts et étroits.

Exemple 1. — 1 000 g d'un mélange constitué par Fe₂O₃ (rouge à polir) CuO et K₂CO₃, les proportions de Fe, Cu, K₂O étant entre elles respectivement comme 100, 25 et 8, sont fondus sous un courant d'oxygène. La température de fusion du mélange est d'environ 1 600 °C. Les oxydes de fer et de cuivre présentent une grosseur de grain d'environ 1 à 3 μ et 18 μ respectivement.

Après refroidissement, on broie la masse fondue à une grosseur de grain de 1,0 à 2 mm. La réduction a lieu avec un mélange de 75 % H₂ et 25 % N₂ à une vitesse gazeuse de 1,5 m/s (conditions normales), à 350 °C pendant 2 h. Le taux de réduction est alors d'environ 100 %.

En plaçant ce catalyseur dans un four dit à double tube d'un espace annulaire de 24 × 44 cm et en le mettant en service avec du gaz à l'eau soigneusement purifié, sous une pression de 20 atm et en passage unique, on a à 207 °C une transfor-

mation de CO de 81 % (transformation CO + H₂ = 61,5 %). La composition des produits primaires liquides est :

Au-dessus de 320 °C, 26,2 % en poids;

320/180 °C, 25,8 % en poids;

30/180 °C, 48 % en poids.

La teneur en esters aliphatiques est d'environ 40 % dans la fraction la plus élevée, d'environ 25 % dans la fraction moyenne et d'environ 100 % dans la fraction d'essence. Les teneurs correspondantes en alcools sont 2 %, 10 % et 33 %.

En utilisant un catalyseur normal de synthèse d'ammoniac constitué par environ 96 % de fer et de faibles quantités d'Al₂O₃, SiO₂, etc., une température de synthèse plus élevée de 12° est nécessaire dans les mêmes conditions pour obtenir la même transformation. Le rendement en composés passant au-dessus de 320° est de 19 % et la teneur en esters est d'environ 20 %.

Exemple 2. — On prépare, comme à l'exemple 1, un catalyseur renfermant 5,2 % de K₂O au lieu de 8 et en plus 10 parties de ZnO (grosseur de grain d'environ 1 μ) calculées par rapport au fer. On trouve pour les mêmes conditions de réduction et de synthèse qu'à l'exemple 1 : transformation de CO : 81,5 %, transformation CO + H₂ : 63 %, température de synthèse 207 °C. Le produit de synthèse est constitué par 28 % de composés passant au-dessus de 320°, 26 % passant entre 180 et 320 °C, le reste passant entre 30 et 180 °C. La teneur en esters est de 25 % dans la fraction élevée, 22 % dans la fraction d'huile de Diesel et 13 % dans la fraction d'essence. Les teneurs correspondantes en alcools sont 10, 22 et 30 %.

En réduisant ce catalyseur dans un four de synthèse de 5 m de longueur et de 14 m de diamètre de tube, à 250 °C pendant 30 h à l'aide d'un mélange de 75 % H₂ et 25 % N₂ (taux de réduction 85 %) et en l'exploitant pour la synthèse dans les conditions indiquées plus haut, on obtient : transformation CO : 84 %, transformation CO + H₂ : 63 %, température de synthèse 231 °C. (Avec une durée de réduction de 48 h la température peut être abaissée à 225 °C.) Les produits liquides formés présentent une composition semblable à celle obtenue ci-dessus.

Exemple 3. — Un mélange composé de Fe₂O₃, CuO (grosseur de grain de l'oxyde ferrique environ 3 μ et de l'oxyde de cuivre environ 2 μ) et de K₂CO₃, en proportions 100, 25 et 5, calculées en Fe, Cu et K₂O, est mis en pâte avec un peu d'eau, séché pendant 5 h à 100/120 °C, puis fritté 60 mn à 1 150 °C sous une arrivée d'air. La masse refroidie est broyée et tamisée à une grosseur de grain de 1 à 2 mm.

La réduction du grain a lieu à 350 °C pendant 120 mn, à l'aide d'un mélange de 75 % H₂ et 25 % N₂, à la pression normale, la vitesse linéaire

gazeuse étant de 1,5 m/s. Le taux de réduction du catalyseur réduit est de 80 %.

En utilisant ce catalyseur en passage unique avec du gaz à l'eau sous une pression de synthèse de 20 atm, on observe à 215 °C une transformation de $\text{CO} + \text{H}_2$ de 61 %. La charge gazeuse est de 200 l par litre de catalyseur et par heure. Dans le produit liquide obtenu, la fraction passant au-dessus de 320° est de 29 %, la fraction 180/320° de 20 % et la fraction 30/180° de 51 %. La teneur en esters est de 45 % dans la fraction élevée, 33 % dans la fraction d'huile de Diesel et 11 % dans la fraction d'essence. Les proportions d'alcools sont de 1,5 et 35 % respectivement.

Si l'on réduit le même catalyseur dans un four de synthèse pendant 30 h à 250 °C avec le même mélange d'hydrogène et d'azote (taux de réduction 82 %), on a, dans les mêmes conditions que précédemment, une transformation $\text{CO} + \text{H}_2$ de 63 % pour une température de 280 °C. Dans le produit liquide, aussi bien la teneur en produits à point d'ébullition élevé que celle en composés oxygénés ont un peu baissé.

Exemple 4. — Une solution aqueuse, renfermant sous forme de nitrate, 40 g de fer et 10 g de cuivre par litre, est ajoutée à chaud à une solution chaude de 100 g par litre de carbonate de soude. Les quantités sont déterminées de façon à avoir après précipitation un pH d'environ 7-7,2. La masse de contact précipitée est filtrée à chaud, puis lavée jusqu'à ce qu'elle ne contienne plus qu'environ 0,5 g d'alcali pour 100 g de fer, et divisée en deux parties. La première partie est imprégnée de KOH de façon à avoir 6 parties de K_2O pour 100 parties de fer. La deuxième partie est imprégnée d'orthosilicate de potassium de façon à avoir 5 parties de K_2O et 25 parties de SiO_2 pour 100 parties de fer. La masse humide est séchée à 120 °C environ.

Les deux masses sont fondues séparément à environ 1500° sous une arrivée d'air comme agent d'oxydation. La masse fondue obtenue est broyée et tamisée à une grosseur de grain de 1 à 2,5 mm. Les petits grains ainsi que la poussière peuvent être ajoutés à une nouvelle fusion.

La réduction est effectuée pendant 120 mn à 350 °C à l'aide d'un mélange de 75 % H_2 et 25 % N_2 . Les taux de réduction sont de 85 % de fer par rapport au fer total.

En utilisant le catalyseur imprégné de KOH avec du gaz à l'eau sous une pression de 20 atm, avec une charge de 200 vol de gaz par volume de catalyseur et à 210 °C, on a une transformation $\text{CO} + \text{H}_2$ de 63 %. Le produit liquide contient 28 % de constituants passant au-dessus de 320 °C, avec 41 % d'esters et peu d'alcools. La fraction 180/320 °C renferme 29 % d'esters, 10 % d'alcools et la fraction 30/180 °C 30 d'alcools et 8 % d'esters. Toutes les fractions contiennent en outre, de petites

quantités de cétonnes, d'aldéhydes et d'acides.

En travaillant en circuit fermé (1 + 2) on élève un peu, dans les mêmes conditions que précédemment, le rendement en composés à poids moléculaire élevé (à 31 %) et, en outre, on a une certaine augmentation de la teneur en composés oxygénés.

Vingt-quatre heures sont nécessaires pour réduire ce catalyseur à 210 °C à l'aide d'un gaz composé de 27 % de CO, 52 % de H_2 , le reste étant des gaz inertes, à une vitesse linéaire gazeuse de 1,3 m/s (dans les conditions normales). Le taux de réduction est supérieur à 80 %. La teneur en composés de poids moléculaire élevé (passant au-dessus de 320 °C) s'élève encore de 3 % et la teneur en composés oxygénés décroît en faveur de celle en oléfines.

Le second catalyseur, réduit dans les mêmes conditions que précédemment, fournit dans les trois essais, dans les mêmes conditions de synthèse, une augmentation du rendement en produits à point d'ébullition supérieur à 320 °C, au détriment surtout de la fraction 30/180°. On constate également dans toutes les fractions une diminution du rendement en composés oxygénés.

Exemple 5. — Un mélange de 100 parties de fer sous forme de Fe_2O_3 , d'une grosseur de grain de 1 à 3 μ , 25 parties de cuivre sous forme de CuO, d'une grosseur de grain d'environ 8 μ , et de carbonate de potassium à une teneur de 5 % en poids de K_2O par rapport au fer total, est rapidement fondu sous une arrivée abondante d'oxygène. Après refroidissement et broyage de la masse à une grosseur de grain de 1,5 à 2 mm, on réduit 10 h à 240 °C dans un appareil à réduction, à l'aide d'un mélange de 75 % H_2 et 25 % N_2 , à une vitesse gazeuse linéaire de 1,5 m/s, calculée dans les conditions normales. Le taux de réduction est de 23 %. Si l'on effectue la réduction à 290 °C pendant 3 h, on trouve un taux de réduction de 44 % et à 350 °C pendant 90 mn un taux de 60 %.

Ces trois catalyseurs sont expérimentés dans des fours de 1,5 m de long et d'un diamètre de tube de 12 mm. On emploie du gaz à l'eau soigneusement purifié et travaillé sous une pression de synthèse de 20 atm avec une charge gazeuse de 200 vol par volume de catalyseur et par heure. En opérant en passage unique, on a une transformation de CO de 81 à 84 % avec un rapport de consommation compris entre 0,7 et 0,75, et la formation de méthane est de 6 à 8 %. Utilisée comme catalyseur de comparaison, une masse de contact normal de synthèse d'ammoniac réduit à 20 % de fer environ, fournit dans toutes les fractions, à une température supérieure seulement de 20°, des rendements beaucoup plus faibles (environ 1/2 plus faible), en composés oxygénés, ainsi qu'en composés à poids moléculaire élevé (environ 15 %) et conduit à une formation de méthane très supérieure (environ 15 %).

Exemple 6. — Un mélange de fer sous forme de Fe_2O_3 (grosseur de grain 1 à 3 μ) de cuivre sous forme de CuO (grosseur de grain environ 8 μ) et de carbonate de potassium, dans les proportions 100:22:5 calculées en $Fe:Cu:K_2O$, est remuë avec un peu d'eau de façon à former une pâte, granulé à une grosseur de grain de 1,5 à 2 mm, séché plusieurs heures à 130 °C puis fritté 60 mn à 1 250 °C.

On divise ce catalyseur en trois parties; sur une partie, on effectue une réduction de 9 h à 240 °C (taux de réduction 25), sur une autre partie, une réduction de 8 h à 280 °C (taux de réduction 39) et sur la troisième partie une réduction à 340 °C pendant 75 mn (taux de réduction 57).

Les essais de comparaison sont réalisés dans un four de 12 mm de diamètre intérieur et de 1,50 m de long, chauffé par de l'eau sous pression. On utilise du gaz à l'eau soigneusement purifié comme gaz de synthèse et travaille sous une pression de 20 atm et avec une charge du catalyseur de 200 vol par volume de catalyseur et par heure. On n'opère pas en circuit fermé. La température de synthèse est de 218 °C avec le taux de réduction de 25, 215 °C avec le taux de 39 et 212 °C avec le taux 57. La formation de CO est d'environ 85 % avec un rapport de consommation de 0,7.

La teneur en composés oxygénés, principalement des alcools, des produits de synthèse, est de 61 % avec le taux de réduction de 25, 57 % avec le taux 39 et 52 % avec le taux 57. La teneur en composés à poids moléculaire élevé est de 35 % avec le taux 25, 32 % avec le taux 39 et 28 % avec le taux 57. La teneur en méthane, calculée par rapport au mélange $CO + H_2$ mis en œuvre, est respectivement de 5, 6,5 et 8.

TAUX DE RÉDUCTION	TEMPS DE SYNTHÈSE	TENEUR	TENEUR
		de PRODUIT LIQUIDE en composés oxygénés	de PRODUIT LIQUIDE en composés à P. M. élevé
	°C	p. 100	p. 100
25	218	61	35
39	215	57	32
57	212	52	28

Dans une marche en un stade, on peut atteindre sans difficultés des transformations de 90 % et même davantage, par exemple de 95 %. Dans une marche à plusieurs stades, une extraction partielle d'acide carbonique entre les stades est selon les cas favorable.

RÉSUMÉ

La présente invention concerne un procédé d'hydrogénation de l'oxyde de carbone à des tempé-

tures de 150 à 350°, de préférence de 180 à 270°, sous des pressions de 1 à 200 atm, de préférence de 10 à 50 atm sur des catalyseurs au fer fondus et frittés, renfermant au moins 5 % de cuivre par rapport au fer présent, et aussi éventuellement les activants habituels, caractérisé par les points suivants pris isolément ou en combinaison :

1° Les catalyseurs sont réduits ou formés à des températures inférieures à 350 °C, de préférence inférieures à 300 °C;

2° Les catalyseurs destinés à l'obtention de produits de synthèse à teneur élevée en composés oxygénés de poids moléculaire élevé, en particulier en esters, contiennent plus de 20 %, de préférence plus de 25 % de cuivre, et plus de 4 % d'alcali calculé en K_2O , de préférence de 6 à 10 %, ces deux pourcentages étant rapportés au fer présent, et leur teneur en fer libre, après réduction ou formation, est d'au moins 80 % de la quantité totale de fer;

3° Pour l'obtention de produits de synthèse à plus de 50 % de composés oxygénés, on se sert de catalyseurs dont la teneur en cuivre est supérieure à 5 % et de préférence à 20 %, la teneur en alcali est supérieure à 1,5 % et de préférence à 4 %, et la teneur en fer libre est inférieure à 80 %, de préférence comprise entre 20 et 60 %;

4° La réduction ou la formation a lieu à une vitesse gazeuse élevée, supérieure à 50 cm/s, de préférence à 120 cm/s, mesurée dans les conditions normales, éventuellement dans le four de synthèse même;

5° La réduction ou la formation est effectuée à la pression normale, sous pression ou en dépression, à la pression normale à des vitesses gazeuses avantageusement comprises entre 50 et 150 cm/s environ (mesurées dans les conditions normales), sous pression à des vitesses effectives de 50 à 40 cm/s, et la teneur en H_2O du gaz de réduction est maintenue inférieure à 1 g par m^3 , de préférence inférieure à 0,1 g par m^3 ;

6° On emploie des catalyseurs ayant été réduits par des gaz contenant de l'hydrogène et/ou de l'oxyde de carbone, de 30 à 90 mm environ entre 300 et 350 °C, de 90 à 240 mm environ entre 250 et 300 °C et de plus de 240 à environ 600 mm au-dessous de 250 °C;

7° Dans la préparation des catalyseurs utilisés, on emploie une partie du mélange des composants de la fusion sous forme de sels, en particulier avantageusement sous forme de sels à propriétés oxydantes, par exemple de nitrates nitrites ou perborates;

8° On emploie des catalyseurs frittés dans la préparation desquels le fer et le cuivre servant de substances de départ sont ajoutés sous forme d'une poudre la plus fine possible, d'une grosseur de grain inférieure à 100 μ , convenablement inférieure à 10 μ .

L'invention concerne également une installation

pour l'exploitation du procédé ci-dessus décrit, caractérisé en ce qu'elle comprend des tubes de synthèse à catalyseurs fixes, d'une longueur d'au moins

5 m, de préférence de 10 à 25 m, et d'un diamètre supérieur à 10 mm, de préférence supérieur à 30 mm.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT
et Société dite : LURGI GESELLSCHAFT FÜR WÄRMETECHNIK M. B. H.
Par procuration :

G. BEAD DE LOMÈSIE, André ARMENGAUD et G. HOUSSARD.