

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

**BREVET D'INVENTION**

P. V. n° 959.418

N° 1.448.726

Classification internationale :

C 07 c

Procédé pour la préparation des carbures d'hydrogène, à haut poids moléculaire, à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène.

M. HELMUT PICHLER résidant en Allemagne.

Demandé le 6 janvier 1964, à 13<sup>h</sup> 57<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 4 juillet 1966.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 33 du 12 août 1966.)

(2 demandes de brevets déposées en République Fédérale d'Allemagne les 22 janvier 1963, sous le n° P 30.986, et 26 juillet 1963, sous le n° P 32.286, au nom du demandeur.)

L'invention qui va être décrite se rapporte à la synthèse des carbures d'hydrogène à haut poids moléculaire, à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène, grâce à l'intervention de catalyseurs au ruthénium.

On connaît depuis l'emploi de catalyseurs au ruthénium pour cette synthèse ; voir à ce sujet par exemple le brevet allemand N° 705.528.

Le catalyseur au ruthénium était dans ces procédés, préparé par précipitation de l'oxyde de ruthénium, dans une solution de ruthénate de potasse. Mais, dans cette synthèse ancienne, on devait utiliser des températures relativement élevées, du fait que les catalyseurs utilisés étaient pratiquement inactifs aux basses températures. On devait, en outre, se maintenir au-dessus du point de fusion de la paraffine produite, afin d'éviter le dépôt de cette paraffine sur le catalyseur. Les pressions de travail nécessaires se situaient entre 100 et 200 atmosphères (Cf. H. Pichler et H. Buffleb, Chimie des Combustibles 21-257 (1940); Cf. aussi P. Guyer ; D. Thomas et A. Guyer, Actes de Chimie Suisse 42-481 (1959).

Les paraffines solides, à haut point de fusion, qui étaient produites par ce procédé, avaient un poids moléculaire ne dépassant pas 20 000 et les rendements que l'on pouvait atteindre en carbures paraffiniques à haut poids moléculaire étaient faibles.

Si le catalyseur au ruthénium était alcalinisé avant son utilisation par exemple grâce à une addition de 5 % de potasse, on pouvait cependant obtenir un produit de réaction, contenant 20 % de paraffine à poids moléculaire de 43 600. Mais, en opérant à 1 000 atmosphères, il était nécessaire de travailler à température relativement élevée, soit de 150 à 180 °C.

Il a été trouvé qu'il est possible d'opérer dans la même zone de pressions avec des températures sensiblement plus basses (de 80 à 135 °C environ) et de ce fait au-dessous de la zone de fusion des paraffines à haut point de fusion, si l'on observe à

cet effet des conditions particulières, savoir :

1° On doit travailler en présence de solvants de la paraffine à haut poids moléculaire, c'est-à-dire de solvants qui dissolvent dans les conditions de la réaction, les paraffines à haut poids moléculaire.

L'insolubilité pratique des produits de synthèse à haut poids moléculaire aux températures inférieures à 80-90 °C est l'élément essentiel qui détermine la limite inférieure de la température des transformations qui sont à la base du présent procédé.

2° On doit, en particulier, utiliser des catalyseurs spécialement activés ou capables de déterminer la réaction, lesquels, autant que possible, doivent réagir dès leur réunion avec le solvant.

C'est seulement avec des catalyseurs particulièrement actifs qu'il est possible de travailler à des températures basses nécessaires aux transformations désirées ; la limite supérieure de ces températures doit se situer au-dessous de la zone de fusion des produits obtenus dont les poids moléculaires sont les plus élevés (maximum du point de fusion environ 135 °C).

Encore faut-il, du fait que lors de la synthèse il se forme un complexe de carbures et de ruthénium, qu'un traitement ultérieur permette d'extraire le ruthénium des produits obtenus.

Enfin, il est avantageux d'assurer le contact le plus intime possible entre le gaz de synthèse et les catalyseurs en suspension dans le solvant. Ceci peut s'obtenir soit par agitation du vase de réaction lui-même, soit encore et de préférence, par un brassage spécial, par exemple au moyen d'un agitateur magnétique.

Comme solvant, on pourra prendre des substances organiques qui, dans les conditions de la réaction, dissolvent facilement les produits obtenus, et qui n'ont pas une tension de vapeur trop élevée, par exemple des carbures paraffiniques, comme le « nonane », des carbures aromatiques, et encore des carbures halogénés.

Il est très important d'employer pour la synthèse, des catalyseurs au ruthénium hautement réactifs. On peut, à cet effet, activer les catalyseurs au ruthénium ordinaire, obtenus par précipitation de l'oxyde de ruthénium, au moyen d'irradiations d'origine nucléaire, par exemple les rayons gamma, issus d'une source de cobalt 60 ; on peut également les soumettre à un long chauffage sous vide poussé aux environs de 100-130 °C.

Les catalyseurs ainsi traités sont si réactifs que, par mélange avec le solvant, par exemple le « nonane », ils réagissent immédiatement en formant de l'acide carbonique et de l'eau.

Les catalyseurs ainsi préparés sont plusieurs fois plus actifs dans cette synthèse que les catalyseurs RuO<sub>2</sub> ordinaires, lesquels, on le rappelle, ne réagissent pas avec le nonane.

Mais on peut obtenir un catalyseur encore plus actif par combinaison du tétraoxyde de ruthénium avec le solvant employé pour la synthèse. Le tétraoxyde de ruthénium agit en effet de la manière la plus vive avec le solvant pour former du ruthénium en dispersion extrêmement fine et hautement actif. Comme solvants, on peut employer par exemple les carbures de 6 à 12 atomes de carbone, et spécialement le n-nonane.

Le tétraoxyde du ruthénium s'obtient jusqu'ici en partant de solutions de ruthénates, que l'on oxyde, par exemple avec du chlore et qu'on extrait par distillation ultérieure.

Le tétraoxyde est extraordinairement réactif avec les carbures d'hydrogène.

Avec les catalyseurs au tétraoxyde de ruthénium, on peut obtenir un nouvel accroissement de réactivité par irradiation du RuO<sub>4</sub>, ou des catalyseurs succédanés, à l'aide de rayons radio-actifs. Il peut également être avantageux d'effectuer cette irradiation pendant la transformation ou d'irradier les précipités de la réaction, en dehors de la zone de réaction pendant le pompage.

Enfin, on a constaté que, également pour les catalyseurs issus de RuO<sub>4</sub>, une addition d'alcali, par exemple 1 à 5 % de CO<sub>2</sub>K<sub>2</sub> (comptés en poids par rapport au ruthénium) favorisait la formation des carbures à haut poids moléculaire.

La conduite de la synthèse elle-même, s'effectue de la manière habituelle, c'est-à-dire qu'un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène, est comprimé, à la température de 100-120 °C dans une suspension du catalyseur au ruthénium.

Avec un tel procédé, et en opérant à de basses températures (120-130 °C) on peut obtenir jusqu'à 30 % et même davantage de la masse totale des produits, sous forme de paraffine à haut poids moléculaire allant de 50 000 à 100 000.

Du fait des basses températures, et plus spécialement si on opère au-dessous de 150 °C, le produit de la réaction est de couleur sombre. Une séparation du catalyseur s'avère sinon impossible, du moins difficile, car il y a vraisemblablement liaison chimique entre le catalyseur et la paraffine

obtenue ; mais si on traite ultérieurement les produits de la réaction à environ 120-150 °C, ou à plus haute température avec de l'hydrogène à la pression d'environ 100-200 at., pendant un court moment, par exemple pendant 15 minutes environ, le catalyseur se sépare facilement des produits de la réaction dissous dans le nonane. On obtient alors une paraffine blanche, pure, et d'un poids moléculaire extrêmement élevé.

Il faut, dans ce procédé, employer la température la plus basse possible, car on risquerait autrement de provoquer le craquage de la longue chaîne des hydrocarbures et, par voie de conséquence, l'abaissement du poids moléculaire. A 160 °C cette réaction est déjà très sensible.

Une autre méthode pour séparer le complexe ruthénium-carbure consiste à le traiter avec une lessive alcoolique de potasse. Grâce à ce traitement les produits d'abord sombres du fait du ruthénium ou des combinaisons de ruthénium, sont libérés, et fournissent une paraffine claire et incolore.

*Exemple 1.* — On a réalisé un catalyseur au ruthénium par précipitation de RuO<sub>2</sub> à partir d'une solution de ruthénate de potasse dans le méthanol. On a lavé et séché le précipité. On a irradié le catalyseur au RuO<sub>2</sub> en présence d'air ou, ce qui donne le même résultat, dans un tube en verre à vide, pendant 65 heures avec les rayons gamma provenant d'une source de cobalt 60 (Dose  $4 \times 10^5$  r/h).

Le catalyseur irradié s'est montré exceptionnellement actif vis-à-vis des carbures. Il réagissait déjà à la température ordinaire avec le nonane pour provoquer la combustion très vive du nonane en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O.

Le catalyseur ainsi préparé mis en suspension dans le nonane a été introduit dans un autoclave à secousses où l'on a injecté le gaz de synthèse (2 molécules d'hydrogène pour 1 molécule de CO) à la pression de 1 000 at. A 132 °C on a obtenu un bon rendement.

Le catalyseur permettait de transformer par heure et par gramme environ 8 à 10 fois plus d'oxyde de carbone et d'hydrogène qu'un catalyseur non irradié.

Le produit de la réaction, soluble dans le nonane à la température de la synthèse, précipitait par refroidissement, sous forme d'un solide sombre. Après un traitement ultérieur à l'hydrogène sous 200 at. et à 145 °C, le précipité sombre était séparé du catalyseur, sous forme d'une paraffine blanche et pure.

27,4 % de la paraffine ainsi produite étaient à 85 °C insolubles dans le toluol. Cette fraction avait un poids moléculaire moyen de 51 900. A 88 °C il restait encore 9,4 % de produits insolubles dans le toluol, ayant un poids moléculaire de 84 700.

*Exemple 2.* — On a fabriqué suivant le procédé ordinaire un catalyseur par précipitation de RuO<sub>2</sub>. Puis, on l'a chauffé pendant 5 heures à 110 °C, sous un vide très poussé (au moins 10<sup>-4</sup> Torr.).

Un tel catalyseur a réagi également au contact du nonane, pour provoquer la combustion du carbure.

En suspension dans le nonane, ce catalyseur manifestait déjà à 120 °C une haute réactivité pour réaliser la synthèse de la paraffine. Après injections successives sous pression de gaz de synthèse ( la pression tombait après chaque passe, de 1 000 at. à 500 et même moins), on a obtenu un produit sombre.

Cette paraffine sombre a été cuite, en vue de la séparation du ruthénium, avec une solution à 50 % de potasse dans l'isopropanol, pendant 5 heures et à reflux.

40,3 % de la paraffine claire obtenue étaient insolubles dans le toluol à 85 °C. La fraction correspondante avait un poids moléculaire moyen de 58 800.

*Exemple 3.* — Un catalyseur particulièrement actif a été obtenu par introduction de tétraoxyde de ruthénium dans un carbure. Le tétraoxyde gazeux était introduit dans un courant d'azote dans le nonane. Le catalyseur ainsi mis en suspension dans le solvant a réalisé dès la température de 100 °C la transformation de CO et de H<sub>2</sub>.

Pour produire les plus grandes quantités possibles de paraffines à haut poids moléculaire, on a injecté à 120 °C, et en passes successives, du gaz de synthèse frais, sous pression de 1 000 at. En dehors de petites quantités de méthane, on a obtenu un produit de synthèse solide à la température ordinaire, lequel a été soumis à une hydrogénation à 140 °C en vue d'éliminer le ruthénium. La paraffine pure et blanche ainsi réalisée, et de haut poids moléculaire, était insoluble à raison de 39,2 % à 85° dans le toluol. A 88 °C, il restait encore 24 % de produits de réaction insolubles dans le toluol. Cette fraction avait un poids moléculaire moyen de 105 000.

*Exemple 4.* — On a mélangé avec le nonane, le RuO<sub>4</sub> provenant de l'oxydation d'une solution de perruthénate par le chlore et distillation. Il en est résulté une réaction tumultueuse et la mise en suspension d'un ruthénium extrêmement dispersé.

On a alors introduit ce catalyseur en suspension dans un autoelave où l'on a injecté sous pression de 1 000 at. un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène dans la proportion du gaz de synthèse (1 molécule de CO pour 2 d'hydrogène). L'autoelave a été agité. On a déjà constaté à 100 °C une transformation de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène. A 120 °C la vitesse de réaction était largement suffisante, pour opérer la synthèse. Pour obtenir de plus grandes quantités de polyméthylènes, on a injecté le gaz de synthèse frais sous pression en plusieurs passes. En dehors de petites quantités de méthane, on a obtenu un produit de réaction, presque exclusivement constitué de paraffine solide. A chaque passe, le produit de la réaction contenait 10 à 25 % de polyméthylène dont le poids moléculaire moyen était supérieur à 100 000.

En perfectionnement du procédé faisant l'objet de l'invention, on a alors trouvé que l'on pouvait réaliser la synthèse de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone, avec des catalyseurs provenant d'autres éléments du 8<sup>e</sup> groupe du système périodique, par exemple des catalyseurs contenant du fer, du cobalt, du nickel, ou de l'osmium, éventuellement activés, comme les catalyseurs au ruthénium, par les radiations nucléaires et de ce fait, plus avantageux pour l'obtention des carbures d'hydrogène les plus lourds à partir d'hydrogène et d'oxyde de carbone. On peut ainsi employer des températures de réaction plus basses qu'avec des catalyseurs non irradiés, ce qui favorise la formation des carbures à très hauts poids moléculaires.

Les radiations nucléaires, capables de valoriser les catalyseurs solides, sont aussi bien les rayons gamma très pénétrants, que différents autres rayonnements de particules, tels que ceux des électrons et des neutrons de grande énergie.

Il y a ainsi différentes possibilités pour utiliser le procédé :

- 1° Irradier le catalyseur avant la mise en réaction ;
- 2° Irradier le catalyseur pendant l'action catalytique elle-même ;
- 3° Introduire un isotope radioactif dans le catalyseur.

La première méthode est technologiquement la plus simple. Elle n'est cependant pas dans tous les cas couronnée du même succès.

Par les méthodes 2 et 3, les effets obtenus pendant l'hydrogénation catalytique des oxydes de carbone se renouvellent constamment.

*Exemple 5.* — La synthèse des carbures d'hydrogène par hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, a été réalisée en employant un catalyseur qui contenait, après réduction, 100 parties en poids de cobalt, 18 parties d'oxyde de thorium, et 100 parties de Kieselsgur. On a fait passer sur le catalyseur 1 litre-heure de gaz de synthèse (CO : H<sub>2</sub> = 1 : 2) par gramme de cobalt. Après mise en régime de la réaction, on a mesuré qu'à 185 °C et 1 atmosphère, 80 % du CO avaient été convertis.

Pour chaque Nm<sub>3</sub> de gaz de synthèse, on a obtenu 12 grammes de paraffine, 105 grammes d'hydrocarbures liquides et 48 grammes d'hydrocarbures gazeux.

Dans un essai parallèle, on a irradié un échantillon du même catalyseur pendant 67 heures à partir d'une source de cobalt 60, avec une intensité de rayonnement de 4,5 × 10<sup>5</sup> r/h. Le catalyseur ainsi préparé convertissait 80 % du CO à 176 °C, toutes choses égales par ailleurs.

Chaque Nm<sub>3</sub> de gaz de synthèse fournissait dans ce cas 22 grammes de paraffines solides, 120 grammes d'hydrocarbures liquides et 23 grammes d'hydrocarbures gazeux.

Il s'est révélé particulièrement avantageux de travailler avec deux chambres de réaction qui sont

remplies toutes deux de catalyseur et de carbure d'hydrogène liquide comme agent de réaction. En fonctionnement, on enverra alternativement dans chacune des chambres de réaction le mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène tandis que dans l'autre chambre le produit de la transformation sera traité avec de l'hydrogène pour la séparation du complexe de ruthénium-carbure d'hydrogène. Cette séparation a pour effet une nouvelle activation du catalyseur de sorte que, après traitement et séparation des carbures d'hydrogène paraffinique à poids moléculaire élevé, on dispose encore d'un milieu de réaction de haute valeur, comportant du catalyseur hautement activé, pour la continuation de la réaction de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène.

## RÉSUMÉ

1° Procédé pour la production de carbures paraffiniques à haut poids moléculaire à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène, sous haute pression, par exemple 100-2 000 atmosphères, grâce à l'emploi de catalyseurs au ruthénium, caractérisé par le fait que la réaction a lieu dans un solvant organique, à une température inférieure à celle du point de fusion de la fraction de paraffine dont le point de fusion est le plus élevé, et en présence de catalyseurs au ruthénium suractivés, le ruthénium étant finalement séparé du complexe de ruthénium et de carbures.

2° Procédé suivant le paragraphe 1°, caractérisé par le fait que l'on utilise comme solvant des carbures d'hydrogène, particulièrement le nonane, qui dissolvent à la température de réaction, les produits de cette dernière, c'est-à-dire le complexe de carbures-ruthénium.

3° Procédé suivant les paragraphes 1° et 2°, caractérisé par le fait que l'on utilise comme catalyseurs au ruthénium suractivés, les catalyseurs à oxyde de ruthénium classiques, lesquels sont activés par irradiations nucléaires, spécialement par rayons gamma, et sont mis en contact avec le nonane ou d'autres carbures.

4° Procédé suivant les paragraphes 1° et 2°, caractérisé par le fait que l'on utilise comme catalyseurs au ruthénium superactivés, des catalyseurs à l'oxyde de ruthénium, qui sont activés par longs chauffages dans le vide poussé à 110 °C environ (par exemple par cuisson de 5 heures dans un vide de moins de 10<sup>-4</sup> Torr) et mis finalement en contact avec du nonane ou d'autres carbures.

5° Procédé suivant les paragraphes 1° et 2°, caractérisé par le fait que sont utilisés comme catalyseurs, du ruthénium en suspension, obtenu par introduction de peroxyde de ruthénium (RuO<sub>4</sub>)

dans un solvant constitué par des carbures d'hydrogène, spécialement le nonane.

6° Procédé suivant les paragraphes 1° à 5°, caractérisé par le fait que l'on réalise l'hydrogénation par traitement à l'hydrogène à la température d'environ 100 à 150 °C.

7° Procédé suivant les paragraphes 1° à 5°, caractérisé par le fait que l'on emploie pour le traitement ultérieur du complexe carbure-ruthénium une lessive alcoolique d'alcali, spécialement de potasse.

8° Procédé suivant les paragraphes 1° à 5°, caractérisé par le fait que l'on ajoute dans le catalyseur au ruthénium en suspension dans le solvant de petites quantités d'alcalis, par exemple de 1 à 5 % de CO<sub>2</sub>K<sub>2</sub> (% en poids rapportés au ruthénium).

9° Procédé suivant les paragraphes 1° à 5°, caractérisé par le fait que les matières premières du catalyseur ou la suspension du catalyseur dans le solvant organique avant ou pendant la réaction sont irradiées par rayonnements nucléaires, spécialement par rayons gamma.

10° Procédé pour l'augmentation du rendement en carbures, de poids moléculaires les plus élevés de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone, par emploi de catalyseurs des groupes du fer ou du platine du système périodique, caractérisé par le fait que ces catalyseurs sont soumis à une irradiation nucléaire.

11° Procédé suivant 10°, caractérisé par le fait que les catalyseurs sont activés par irradiation nucléaire avant leur introduction dans l'appareil de synthèse.

12° Procédé suivant 10°, caractérisé par le fait que les catalyseurs sont activés pendant la synthèse, au moyen d'irradiations nucléaires.

13° Procédé suivant 10°, caractérisé par le fait qu'un isotope radioactif est introduit dans le catalyseur et que ce dernier est ainsi irradié pendant la synthèse.

14° Procédé suivant 1° à 13°, caractérisé par le fait que l'on procède à la réaction dans deux chambres de réaction, remplies toutes deux de catalyseur et d'un agent de réaction liquide, l'une d'elles étant occupée à l'action du catalyseur avec l'oxyde de carbone et l'hydrogène, pendant que l'autre est occupée à la séparation par de l'hydrogène du complexe ruthénium-carbures d'hydrogène formé.

HELMUT PICHLER

Par procuration :

P. LOYER