

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

469

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 835.899

Améliorations aux mélanges catalytiques d'hydrogénation des oxydes de carbone.

M. HÈME DE LACOTTE Antoine résidant en France (Loire).

Demandé le 30 mars 1938, à 11 heures, à Saint-Étienne.

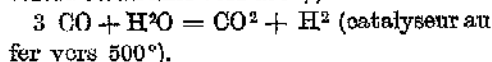
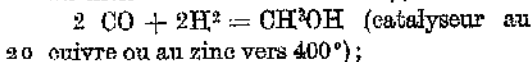
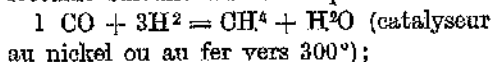
Délivré le 3 octobre 1938. — Publié le 5 janvier 1939.

(Demande de brevet déposée en Italie le 1^{er} avril 1937. — Déclaration du déposant.)

La présente invention a pour objet les mélanges catalytiques pour l'hydrogénation ménagée des oxydes de carbone et spécialement du CO contenu dans les mélanges gazeux employés pour la synthèse industrielle de l'ammoniaque.

Il est bien connu que pour cette synthèse l'on part d'un mélange d'azote et d'hydrogène souillé par de l'oxyde de carbone; il importe alors, avant de procéder à la synthèse de l'ammoniaque, d'éliminer cet oxyde de carbone qui empoisonnerait rapidement les catalyseurs d'hydrogénation de l'azote.

Jusqu'à présent, cette élimination s'effectuait suivant une des équations :



La réaction 3 est anti-économique car elle nécessite une très forte consommation de vapeurs; la réaction 1 donne lieu à une consommation sensible d'hydrogène en pure perte car le méthane produit dans ces conditions n'a pas de valeur; au contraire, la réaction 2 serait préférable à toute autre par la valeur commerciale du produit

obtenu, ainsi que par son élimination facile du circuit de la synthèse ammoniacale.

Malheureusement cette réaction est loin d'être quantitative, étant accompagnée de réactions secondaires (déshydratation de l'alcool méthylique) dans lesquelles se produisent des composés (principalement oxyde de méthyle et hydrocarbures supérieurs) nocifs pour les hydrogénations ultérieures, soit celle des dernières parties du CO, soit pire encore celle de l'azote en ammoniaque.

Afin de chercher à éliminer ce grave inconvénient, on a expérimenté sans résultats positifs tous les catalyseurs spéciaux pour la synthèse du méthanol; il est compréhensible, en effet que dans la synthèse du méthanol, on ne se soit pas préoccupé spécialement soit d'éliminer les dernières traces du CO, soit de la formation de petites quantités d'oxyde de méthyle et de carbures supérieurs, étant donné que le CO résiduaire est remis dans le circuit et que les autres produits de condensation ne présentaient pas de grands inconvénients, étant éliminés avec le méthanol produit puisque celui-ci l'est en quantité prépondérante.

On a essayé d'adjoindre aux catalyseurs

d'hydrogénation des catalyseurs supplémentaires constitués de deux oxydes irréductibles dans les conditions de l'opération, ces oxydes étant l'un à caractère acide et l'autre à caractère basique, avec prédominance de ce dernier ainsi qu'il est conseillé pour la synthèse du méthanol; mais l'on n'a pas eu de bons résultats avec de tels mélanges de deux ou plusieurs oxydes.

5 Dans le cours des essais, on a toutefois noté que des résultats relativement meilleurs s'obtenaient avec les oxydes des 3^e et 4^e groupes du système périodique et que ces résultats étaient d'autant meilleurs

10 que moins basique était le mélange du catalyseur supplémentaire; ceci nous a conduit à expérimenter des mélanges dans lesquels l'oxyde relativement acide était en prévalence. On a ainsi trouvé que l'on peut

15 éliminer pratiquement presque tout l'oxyde de carbone des mélanges azote et hydrogène destinés à la synthèse de l'ammoniaque en formant presque quantitativement du CH^3OH tout en évitant les réactions collatérales de déshydratation et de condensation qui tendent à la formation de produits nocifs pour l'hydrogénation de l'azote, en ajoutant aux catalyseurs normaux d'hydrogénation, à base de cuivre ou de zinc,

20 un mélange de deux ou plus d'oxydes, choisis de préférence parmi les 3^e et 4^e groupes, et dans lequel celui ou ceux à caractère acide prédominant nettement l'autre ou les autres; ceci contrairement à

25 toutes les données antérieures.

Parmi les mélanges de ce type qui ont été expérimentés, se sont démontrés particulièrement efficaces les suivants: cérite-silice, cérite-alumine, alumine-silice — indépendamment de mélanges constitués par des oxydes plus coûteux ou moins efficaces (torite, zircone, etc.).

30

On a ainsi trouvé que les catalyseurs à base de cuivre ou de zinc, quand ils sont

35 intégrés avec les mélanges indiqués ci-dessus ou d'autres analogues dans lesquels prédomine l'oxyde indiqué le dernier: soit celui à caractère le plus acide, fonctionnent d'une façon meilleure, sans donner lieu à déshydratation ou condensations secondaires et que la quantité de CO non hydrogénée qui reste après la synthèse

40

45

50

dans un mélange d'azote et d'hydrogène est inférieure à celle que l'on aurait sans cette adjonction. 55

Les catalyseurs décrits ci-dessus, et qui se sont montrés particulièrement efficaces pour l'élimination économique du CO contenu dans les gaz de la synthèse industrielle de l'ammoniaque, peuvent évidemment être utilisés avec avantage pour d'autres emplois et en particulier pour la synthèse des alcools en circuit fermé ou presque fermé; il importe également de réduire au minimum les réactions secondaires de produits plus ou moins volatils qui tendent à souiller le produit principal et obligent à des purges entraînant des pertes de CO et d'hydrogène; d'autre part, la haute activité de ces catalyseurs permet des taux de combiné élevés, ce qui diminue la consommation d'énergie de circulation ou de recompression. 60 65 70

D'une façon générale, on peut dire que les catalyseurs préparés suivant l'invention seront à conseiller dans tous les cas où n'ayant pas une hydrogénation poussée au maximum à réaliser, l'on veut éviter la formation de produits de déshydratation ou de condensation. 75 80

Exemple. — On fait passer 500 mètres cubes à l'heure d'un gaz contenant 74 volumes d'hydrogène, 21 d'azote et 5 d'oxyde de carbone sous une pression de 600 à 1.000 atmosphères et à la température de 350-450° sur une masse de contact constituée par 10 litres de catalyseur précipité contenant 60 parties de cuivre, 55 d'oxyde de manganèse, 55 de cérite et 240 de silice, réduit à pression ordinaire vers 200-300°. On obtient une utilisation en méthanol de 95% du CO réduit, le reste du CO étant hydrogéné presque uniquement en méthane et eau. 85 90

Le mélange d'hydrogène et d'azote restant ne contient plus ensuite qu'un pourcentage de CO variant de 0,5 à 1 suivant l'âge du catalyseur. 95

La catalyse pour ammoniaque fonctionne parfaitement derrière cette synthèse en enlevant simplement le peu de CO restant par hydrogénation totale en méthane, ce qui ne donne plus lieu qu'à une perte infime en hydrogène. 100

RÉSUMÉ.

Améliorations aux mélanges catalytiques
d'hydrogénation ménagée des oxydes de
carbone, en vue de les transformer en al-
5 cools (par exemple alcool méthylique) tout
en évitant la formation de produits secon-
daires de déshydratation plus ou moins
complète et de condensation des produits
de réduction, améliorations caractérisées
10 par le fait que comme catalyseur intégratif

des catalyseurs communs (par exemple
à base de cuivre ou de zinc) on utilise un
intime mélange d'au moins deux oxydes
des 3^e et 4^e groupes du système périodique,
mélange dans lequel le ou les constituants à 15
caractère éminemment acide sont en pré-
dominance sur celui ou ceux à caractère
plus basique.

HÈME de LACOTTE Antoine,
25, rue Michel-Laval, Saint-Étienne.