

MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.



BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 901.970

Procédé pour effectuer des réactions d'hydrogénation.

Société dite : I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 15 février 1944, à 14^h 34^m, à Paris.

Délivré le 20 novembre 1944. — Publié le 14 août 1945.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 12 janvier 1943. — Déclaration du déposant qui bénéficie du moratoire pour remplir les formalités exigées par l'article 2 de la loi du 27 janvier 1944.)

Il est connu d'employer, afin de favoriser l'action de l'hydrogène sur des substances organiques ou non, par exemple sur l'azote en vue de produire de l'ammoniaque, sur l'oxyde de carbone en vue de le transformer en hydrocarbures ou en substances oxygénées, ou sur des composés organiques en vue d'y fixer de l'oxygène, des catalyseurs obtenus par réduction de composés des métaux du groupe du fer. Il s'est révélé à ce propos qu'au contact de l'air les catalyseurs ainsi obtenus se chargent très fortement d'oxygène et deviennent de ce fait rapidement inefficaces ou sont complètement détruits. Il n'est alors plus possible de leur restituer complètement leur efficacité, même par une réduction ultérieurement renouvelée. Il s'ensuit qu'on ne peut employer avec de bons résultats de tels catalyseurs pour lesdites réactions d'hydrogénation que si on les préserve soigneusement de l'air après leur réduction.

On a déjà essayé de remédier de diverses manières à cet inconvénient. Par exemple, on a traité ces catalyseurs, après leur réduction et aux températures employées pour celle-ci, au moyen d'anhydride carbonique et on les a finalement laissé refroidir dans un courant d'anhydride carbonique. De cette manière on parvenait, certes, à diminuer dans une large mesure la sensibilité à l'oxy-

gène de ces catalyseurs; toutefois, l'anhydride carbonique protecteur ne tardait pas à se volatiliser, à la suite de quoi l'air attaquait les catalyseurs qui devenaient inefficaces. Pour conserver leur efficacité aux catalyseurs on était obligé de les conserver dans des récipients fermés remplis d'anhydride carbonique sous pression. Pour empêcher qu'en cas d'élévations accidentelles de la température la pression s'élève de façon indésirable dans ces récipients il était nécessaire de les munir de dispositifs de sécurité spéciaux.

On a aussi déjà proposé de transformer les catalyseurs, après les avoir réduits, en substances semi-pyrophores au moyen de gaz inertes, par exemple d'azote, ou au moyen de quantités d'air limitées, le cas échéant après avoir abaissé la teneur en oxygène par dilution au moyen d'autres gaz. Il est vrai que de tels catalyseurs sont alors stables à la température ordinaire, mais ils s'enflamment facilement à des températures plus élevées, par exemple de 150 à 200° C. De tels catalyseurs sensibles conviennent mal pour des opérations de grande industrie, par exemple pour la production de l'ammoniaque ou pour l'hydrogénation de composés organiques.

Or on a trouvé que, sans ressentir les inconvénients qui se produisaient jusqu'à ce jour par suite d'une diminution de l'effi-

cacité du catalyseur et sans recourir aux
 mesures compliquées qu'il fallait prendre
 lors de la préparation du catalyseur et de sa
 mise en place dans l'enceinte de réaction à
 5 l'effet de le maintenir à l'abri de l'oxygène,
 on peut effectuer des réactions de l'hydro-
 gène avec des substances organiques ou non,
 en particulier la synthèse de l'ammoniaque,
 la fixation d'hydrogène sur des substances
 10 organiques ainsi que la transformation de
 l'oxyde de carbone au moyen d'hydrogène,
 à condition d'employer des catalyseurs obte-
 nus en réduisant des composés des métaux
 du groupe du fer à l'état métallique à des
 15 températures d'environ 300 à 500° C.,
 en traitant les produits de réaction refroidis
 au moyen de gaz faiblement chargés d'oxy-
 gène jusqu'à ce que l'absorption d'oxygène
 diminue ou cesse et en réduisant à nouveau
 20 à une température relativement basse moins
 élevée que la température de la première
 étape de réduction.

On constate que les opérations d'hydro-
 génation pour lesquelles on emploie de tels
 25 catalyseurs se déroulent de façon particu-
 lièrement régulière, parce qu'ils conservent
 leur activité plus longtemps que les métaux
 réduits de manière connue. Elles sont
 également exemptes des perturbations qui
 30 se produisaient jusqu'à ce jour lorsqu'on
 employait des catalyseurs en morceaux ou en
 pilules. En effet, tandis que les catalyseurs
 obtenus de manière connue, certainement du
 fait qu'il s'en échappe de l'eau pendant
 35 la réduction, se désagrègent plutôt facile-
 ment dans le récipient de réaction et provo-
 quent ainsi des obstructions, les catalyseurs
 suivant l'invention possèdent une très grande
 résistance mécanique. Un autre avantage
 40 réside en ce qu'à cause de leur insensibilité
 à l'air on peut les conserver aussi longtemps
 qu'on le veut et les traiter préalablement de
 façon appropriée en vue de l'opération
 d'hydrogénation. C'est ainsi qu'on peut, sans
 45 mesures de protection, broyer les substances
 réduites et rendues insensibles par traite-
 ment au moyen de gaz chargés d'oxygène, les
 classer suivant leur degré de finesse, les dé-
 layer en pâte et les agglomérer dans des
 50 moules, après quoi on procède à la nouvelle
 réduction.

Un avantage essentiel du procédé suivant

l'invention réside en ce qu'il n'est pas néces-
 saire que la réduction des composés métal-
 liques à l'état de métal, qui doit s'effectuer 55
 à une température d'environ 300 à 500° C.,
 ait lieu dans le récipient de réaction lui-
 même, car le risque d'une inflammation
 spontanée lors du transfert du catalyseur de
 l'appareil de réduction au récipient de réac- 60
 tion n'existe évidemment pas. Il s'ensuit que,
 les réactions catalytiques s'effectuant en
 règle générale à des températures sensible-
 ment au-dessous des températures de réduc-
 tion, par exemple entre 150 et 200° C., 65
 ledit récipient peut être fait d'une matière
 moins coûteuse que les appareils employés
 jusqu'à ce jour, qu'il fallait construire de
 manière qu'on y puisse également effectuer
 la réduction, exigeant des températures de 70
 300 à 500° C., des composés métalliques
 afin d'exclure efficacement l'action de l'air
 sur les catalyseurs sensibles réduits.

L'exécution de la réduction des composés
 métalliques dans un appareil spécial présente 75
 en outre cet avantage qu'il est alors possible
 de réaliser plus facilement les conditions
 optima, par exemple une épaisseur de couche
 relativement faible et, pour exclure l'in-
 fluence de l'eau provenant de la réduction 80
 sur le catalyseur, un grand rapport du volume
 de gaz au volume de catalyseur.

Pour préparer les catalyseurs on emploiera
 des composés convenables des métaux du
 groupe du fer, par exemple des oxydes ou 85
 des hydroxydes de fer, de cobalt ou de
 nickel, qu'on peut avoir obtenus par précé-
 pitation à partir des solutions salines cor-
 respondantes. On les réduit au moyen
 d'hydrogène ou de gaz en contenant à des 90
 températures comprises entre environ 300 et
 500° C., puis on les refroidit jusqu'à la tem-
 pérature normale en présence d'un gaz
 exempt d'oxygène et des poisons des cataly-
 seurs, par exemple du gaz employé pour la 95
 réduction.

On traite ensuite la composition cataly-
 tique au moyen d'un mélange d'hydrogène,
 d'ammoniac, d'anhydride carbonique ou
 d'azote ou de plusieurs de ces gaz avec de 100
 petites quantités d'oxygène. Au commence-
 ment du traitement la teneur en oxygène
 sera inférieure à 1%, par exemple de 0,5%;
 elle peut s'élever jusqu'à environ 1 à 2%.

pendant la seconde moitié du temps de traitement. On doit choisir la concentration de manière que pendant le passage à travers le catalyseur la température ne s'élève
 5 pratiquement pas. On poursuivra le traitement au moyen du gaz faiblement chargé d'oxygène jusqu'à ce que l'absorption d'oxygène par la composition catalytique baisse fortement ou cesse. Comme l'analyse le révèle,
 10 il n'est alors retransformé en oxyde qu'une partie du métal existant après la première réduction, par exemple 30 à 40 % dans le cas du cobalt et du nickel, environ 5 à 10 % dans celui du fer.

15 La composition ainsi obtenue est complètement insensible à l'air. Même à température élevée, par exemple de 150 à 200° C., elle n'est pas pyrophore. On peut la conserver à l'air aussi longtemps qu'on le veut et
 20 la broyer, la délayer en pâte et la transformer en agglomérés, par exemple en pilules, de la manière habituelle.

Avant d'employer le catalyseur pour les réactions sus-indiquées on le réduit à nouveau dans la chambre de réaction elle-même par traitement au moyen d'hydrogène ou de gaz en contenant. Toutefois, la température est en ce cas maintenue moins élevée que pour la première réduction, avantageusement
 30 entre environ 150 et 200° C. La réduction s'effectue sensiblement plus vite que la réduction habituelle d'un oxyde métallique en son métal. C'est ainsi que, dans un four à ammoniacque chargé d'un catalyseur préalablement traité suivant l'invention et qu'il s'agit de réduire une nouvelle fois, on commence déjà à fabriquer de l'ammoniacque au
 35 bout d'un jour, alors que jusqu'à présent ce même four seul exigeait 4 à 5 jours pour la réduction de l'oxyde de fer et devenait d'autant indisponible pour la production. Mais il ne fallait pas songer à réduire l'oxyde hors du four à ammoniacque à cause des mesures compliquées et pourtant d'une efficacité limitée que rendait alors nécessaire
 40 l'extrême inflammabilité des métaux réduits.

Des réactions d'hydrogénation que favorise l'emploi des catalyseurs préparés suivant l'invention à partir de métaux du groupe
 50 du fer sont par exemple la transformation par hydrogénation du benzène en cyclo-hexane, du phénol, du crésol ou du xylénol en leurs

cyclo-hexanols, de la pyrocatéchine, en cyclo-hexane-diol, de l'aniline en cyclohexylamine et de l'aldéhyde acétique en alcool éthylique. 55
 La transformation de l'oxyde de carbone au moyen d'hydrogène en hydrocarbures, qui joue un certain rôle notamment aussi pour la transformation de faibles pourcentages d'oxyde de carbone lors de l'épuration catalytique de gaz initiaux en vue de la synthèse de l'ammoniacque ou lors de l'épuration de l'hydrogène, se déroule elle aussi de façon particulièrement avantageuse lorsqu'on emploie des catalyseurs préparés suivant l'invention. 65

Exemple 1. — Dessécher à une température d'environ 150° C. un hydroxyde précipité à partir d'une solution de nitrates de nickel et d'aluminium, puis le réduire à une température d'environ 325° C. au moyen d'hydrogène. Ayant ramené à la normale la température de la composition partie en poudre et partie en morceaux, la traiter au moyen d'un gaz composé principalement d'azote et contenant 0,7 % d'oxygène. Au bout d'environ 5 heures il n'est plus absorbé d'autre oxygène; 35 % du nickel présent ont été ainsi oxydés. 75

Agglomérer en pilules la composition insensible à l'action de l'air et l'introduire dans un récipient de réaction où on la réduira au moyen d'hydrogène à une température d'environ 150° C. Sur le catalyseur ainsi traité faire passer par heure à une température de 140 à 160° C. environ 800 m³ d'hydrogène saturé de phénol par mètre cube de catalyseur. Par refroidissement du mélange gazeux on obtient du cyclohexanol avec un rendement supérieur à 99%. Si l'on
 85 emploie du crésol ou du xylénol au lieu de phénol on obtient avec un rendement à peu près égal du méthyl-cyclohexanol ou de l'hexahydro-xylénol suivant le cas. 90

Exemple 2. — Réduire suivant les indications de l'exemple 1 un mélange d'oxydes obtenu en fondant ensemble du fer métallique et de l'oxyde d'aluminium dans un courant d'oxygène, puis l'oxyder au moyen d'un gaz pauvre en oxygène. Sur la composition catalytique ainsi obtenue et après l'avoir à nouveau réduite au moyen d'hydrogène à une température d'environ 150° C. faire passer par heure et par partie en volume du 95 100

5 catalyseur, sous une pression de 220 atm.,
 10.000 parties en volume (par rapport à
 l'état normal) d'un gaz contenant, à part
 96,2 % d'hydrogène, 2 % d'azote, 1 % de
 méthane, 0,4 % d'hydrocarbures supérieurs,
 0,2 % d'anhydride carbonique et 0,2 %
 d'oxyde de carbone. La teneur en anhydride
 carbonique tombe ainsi à 0,003 et la teneur
 en oxyde de carbone à 0,02. Les deux tiers
 des hydrocarbures ont été transformés en
 composés oxygénés facilement condensables.

15 *Exemple 3.* — Sur le catalyseur décrit à
 l'exemple 2 faire passer sous une pression
 de 200 atm., à une température de 200° C.
 et par partie en volume, 10.000 parties en
 volume (par rapport à l'état normal) d'hy-
 drogène souillé de 0,9 % d'oxyde de carbone
 et de 0,07 % d'anhydride carbonique. Le
 gaz qui s'échappe ne contient plus que 0,003
 20 % respectivement d'oxyde de carbone et
 d'anhydride carbonique.

Exemple 4. — Faire passer par heure, à une
 température de 200° C. et sous une pression
 de 200 atm., 10.000 parties en volume (par

rapport à l'état normal) d'un gaz à synthèse 25
 destiné à la fabrication de l'ammoniaque et
 contenant 0,011 % d'oxyde de carbone sur
 une partie en volume du catalyseur préparé
 suivant l'exemple 2. Le gaz final ne contient
 plus que 0,002 % d'oxyde de carbone. 30

RÉSUMÉ.

Ce procédé pour effectuer des réactions
 catalytiques d'hydrogénation consiste à em-
 ployer des catalyseurs obtenus en réduisant
 des composés des métaux du groupe du fer à 35
 l'état métallique à des températures d'envi-
 ron 300 à 500° C., en traitant les produits
 de réaction refroidis au moyen de gaz faible-
 ment chargés d'oxygène jusqu'à ce que l'ab-
 sorption d'oxygène diminue ou cesse et en 40
 réduisant à nouveau à une température rela-
 tivement basse moins élevée que la tempéra-
 ture de la première étape de réduction.

Société dite : I. G. FARBENINDUSTRIE
 AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

BLÉTRY.