

BREVET D'INVENTION

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 1.058.797



Procédé pour l'augmentation de la solidité des grains de catalyseurs de précipitation, contenant du fer, pour l'hydrogénation de l'oxyde de carbone.

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

Demandé le 4 janvier 1952, à 13^h 32^m, à Paris.

Délivré le 10 novembre 1953. — Publié le 18 mars 1954.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 8 janvier 1951, au nom de

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT. — Déclaration des déposants.)

Pour la conduite de l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone avec de l'hydrogène, on connaît des catalyseurs au fer de différents types, par exemple des catalyseurs obtenus par fusion, par frittage ou par précipitation. Des catalyseurs au fer obtenus par fusion sont préparés par fusion oxydante de poudres de fer, broyage et tamisage du gâteau de fusion avec ensuite traitement de réduction, dans un courant d'hydrogène, des grains de catalyseurs ainsi obtenus, éventuellement après imprégnation préalable à l'aide d'un alcali. Dans les catalyseurs au fer, obtenus par frittage, connus jusqu'ici, on se contente d'agglomérer la poudre de fer éventuellement après imprégnation préalable par un alcali. La masse agglomérée est alors réduite en petits morceaux et soumise à la réduction dans un courant d'hydrogène.

Pour la préparation de catalyseurs obtenus par précipitation, on emploie en général les sels de fer solubles à l'eau, surtout des nitrates. On a proposé aussi le sulfate de fer, le chlorure de fer, ainsi que des sels de fer d'acides organiques ou des mélanges de ces composés. La précipitation de ces sels de fer solubles a lieu également en présence d'activateurs comme par exemple, le cuivre, l'argent, le calcium, le baryum, le titane, le chrome, etc., avec des composés à réaction alcaline. Les hydroxydes ou carbonates alcalins ou aussi l'ammoniaque et ses composés sont connus comme agents de précipitation. Le gâteau de catalyseur humide obtenu est en général filtré à fond sous vide, bien lavé, éventuellement imprégné ensuite avec un alcali, après quoi, on réalise un moulage en vue de la préparation d'un grain aussi résistant que possible à l'abrasion. Ce grain moulé est ensuite séché à des températures voisines de 100°.

Avant la mise en service dans l'hydrogénation de l'oxyde de carbone les catalyseurs sont traités par des gaz réducteurs à des températures comprises

entre 100 et 350°, en opérant avec des vitesses de courant variables.

Les catalyseurs de précipitation ont souvent, malgré une bonne activité, l'inconvénient de former, dans la réduction, au contraire des catalyseurs obtenus par fusion ou frittage, des éclats ou de la poussière de catalyseurs, quoique un moulage préalable du grain réduit ait eu lieu. L'élimination de ces substances d'accompagnement indésirables offre des difficultés après la réduction, étant donné que le grain de catalyseur réduit est fortement pyrophorique et sensible à l'air. Dans une réduction ou un pré-traitement du catalyseur dans les fours de catalyse eux-mêmes, ces conditions sont particulièrement défavorables, étant donné que, dans la mise en service des catalyseurs de précipitation, dans certaines conditions, il se produit des bouchages par la poudre de catalyseur ou les éclats de grains, ce qui peut amener des difficultés non seulement dans la synthèse même, mais surtout dans la vidange subséquente du four de synthèse.

On a trouvé que la solidité de grains de catalyseurs de précipitation, contenant du fer, utilisés pour l'hydrogénation de l'oxyde de carbone peut être augmentée par le fait que l'on ajoute, aux composants de catalyseurs précipités, de la poudre de fer obtenue par voies mécaniques, physique ou chimique.

Les poudres telles qu'on les emploie par exemple pour de nombreux buts métallurgiques doivent avoir une grosseur de grains de 10-250 μ , conformément au but poursuivi entre 40 et 80 μ . Il est essentiel qu'elles présentent, au microscope, une structure aussi irrégulière que possible, étant donné que, l'expérience montre que ceci provoque un supplément notable de solidité de grains.

Les poudres de fer sont avantageusement utilisées sous forme de poudre pure. Il est cependant possible aussi d'utiliser des poudres de fer dans

lesquelles sont déjà contenus des activateurs comme par exemple le chrome, le manganèse, le titane, le tungstène, les métaux alcalins ou alcalino-terreux.

La préparation des catalyseurs suivant l'invention a lieu de telle sorte que l'élément précipité est préparé de manière bien connue auquel cas une portion de sels de fer équivalente à la quantité à ajouter sous forme de poudre de fer, est retirée de la charge mise en jeu. La précipitation est alors réalisée, conformément à l'état de la technique, à partir des sels choisis, par exemple à des températures comprises entre 50 et 100°, en utilisant des solutions chaudes de carbonate ou hydroxyde alcalin. Directement après la précipitation, on introduit, en agitant, dans la masse de catalyseur précipité la quantité de poudre de fer préalablement préparée et de préférence en agitant vigoureusement pour obtenir, dans un temps aussi court que possible, une répartition aussi fine que possible de la poudre de fer dans le gâteau de précipitation. La quantité de fer à utiliser sous forme de poudre de fer peut s'élever jusqu'à 75 %, cependant des essais ont montré que l'action optimum est obtenue, lorsque la quantité de poudre de fer est d'environ 25-50 % de la teneur totale en fer.

Après la précipitation, a lieu le traitement ultérieur de la masse de catalyseur précipité de la manière bien connue, c'est-à-dire que l'on fait ensuite un ou plusieurs lavages, puis éventuellement une imprégnation correspondant à la composition prévue du catalyseur. Suivant le but envisagé pour le catalyseur, il est avantageux aussi de faire un lavage partiel. Ensuite a lieu, conformément au but poursuivi, également un moulage. On a cependant constaté que déjà par simple séchage on obtient un catalyseur dit « en petits morceaux », dont la solidité des grains est notablement supérieure, surtout après la réduction, à celle des catalyseurs de précipitation sans addition de poudre de fer.

Le procédé suivant l'invention convient aussi bien pour les catalyseurs pour l'hydrogénation de l'oxyde de carbone avec formation préférentielle d'hydrocarbures que pour la préparation des produits de synthèse avec forte teneur en composés oxygénés, surtout des alcools et des esters. Pour la conduite de la synthèse avec formation préférentielle d'hydrocarbures, on peut préparer, en se basant sur le procédé suivant l'invention, des catalyseurs qui favorisent, dans l'hydrogénation de l'oxyde de carbone, soit la formation préférentielle d'hydrocarbures à poids moléculaire élevé soit celle d'hydrocarbure à bas poids moléculaire.

Pour la conduite de la synthèse avec addition au gaz de synthèse, de gaz d'ammoniac ou d'amines organiques, on peut aussi employer de tels catalyseurs et obtenir des résultats particulièrement favorables.

La réduction ou le prétraitement des catalyseurs

suivant l'invention a lieu de la manière bien connue en utilisant des gaz réducteurs comme l'hydrogène, l'oxyde de carbone ou leurs mélanges. Les températures de réduction sont comprises entre 100 et 400°, de préférence entre 200 et 350°. Il est avantageux d'utiliser, dans la réduction, une vitesse de gaz élevée (environ 50-500 m/sec.), surtout parce qu'on peut alors opérer la réduction avec des hauteurs de couches de 1 mètre et plus.

Les catalyseurs peuvent être mis en œuvre à la pression normale mais particulièrement avantageusement à des pressions élevées, comprises entre 5 et 100 atm., et plus spécialement, entre 1 et 40 atm. Les débits de gaz peuvent varier dans de larges limites suivant le but et l'objet de la synthèse et, en fait, entre 10 et 1.000 vol./vol. de catalyseur/heure, avantageusement entre 100-150 vol./vol. catalyseur/heure. La conduite de la synthèse peut être réalisée aussi bien en un seul passage qu'avec un rapport de recyclage gaz de recyclage : gaz de synthèse = 0,5-10 : 1, plus spécialement cependant avec un rapport de 1-4 : 1.

La synthèse peut aussi être conduite en un étage ou aussi en plusieurs étages, auquel cas après les différents étages de synthèse on peut éliminer CO₂ par lavage. Comme gaz de réaction, on peut utiliser aussi bien l'hydrogène que des mélanges riches en CO. Avantageusement on utilise un rapport CO : H₂ d'environ 1 : 1 à 1 : 2.

Exemple 1. — Du nitrate de fer est dissous dans l'eau et est précipité, à la température d'ébullition, avec une solution aqueuse de carbonate de sodium de telle sorte que le pH ait, pendant et après la précipitation, la valeur 7. On introduit tout de suite après, en agitant vigoureusement à l'aide d'un turbo-agitateur, une quantité égale, calculée sur le fer total présent, d'une poudre de fer connue sous la marque de fabrique « Poudre de fer Hametag », et qui a une grosseur de grains comprise entre environ 20 et 60 µ. La masse de catalyseur est filtrée et débarrassée de l'alcali de précipitation par lavages répétés avec l'eau de condensation chaude. Ensuite, on réalise une imprégnation avec du silicate de potassium de manière que, rapporté au fer total, il y ait dans le catalyseur, 3 % K₂O et 7,6 % de SiO₂. La masse de catalyseur est ensuite séchée, à 105°, pendant 24 heures. Après broyage et tamisage à une grosseur de grain comprise entre 2 et 4 mm le catalyseur est introduit dans un four de synthèse et est soumis à la réduction, avec du gaz à l'eau, à des températures croissantes comprises entre 200 et 300° pendant 4 heures, en utilisant des vitesses de gaz de 1,2 m/sec. Ensuite, on le met en service sous une pression de synthèse de 20 atm. et une température de 246° avec un débit de gaz de 100 l.gaz/l. de catalyseur/heure. On obtient un taux de transformation de CO + H₂ de 68 %, auquel cas il se

forme environ 6 % de méthane, calculés sur le $\text{CO} + \text{H}_2$ transformé.

A la fin de cet essai, on éprouve le même catalyseur avec un débit double de gaz à l'eau. La température est de 264° et on obtient un taux de transformation $\text{CO} + \text{H}_2$ de 65 % avec une formation de méthane de 7 %. En opérant avec recyclage, on obtient, dans le premier cas, à une température inférieure d'environ 10°, le même taux de transformation. La formation de méthane tombe alors à 4,5. Dans le deuxième cas, aussi on peut obtenir, avec recyclage le rapport gaz de synthèse : gaz recyclé est d'environ 1 : 3, à une température d'environ 12° plus basse, le même taux de transformation avec une formation de méthane d'environ 6.

Exemple 2. — Au lieu d'opérer dans le four, le même catalyseur que dans l'exemple 1 est soumis à la réduction, dans un appareil de réduction spécial, à 280°, avec un mélange $\text{N}_2 + \text{H}_2$, en opérant avec des vitesses de gaz de 1,2 m/sec. A une pression de synthèse de 20 atm. et avec un débit de gaz de 100 l gaz/l. catalyseur/heure, on obtient avec du gaz à l'eau, à une température de 248°, un taux de transformation de $\text{CO} + \text{H}_2$ de 64 % avec une formation de méthane d'environ 7.

Exemple 3. — 100 parties de fer et 20 parties de cuivre sous forme de leurs nitrates sont précipitées à partir des solutions aqueuses bouillantes en utilisant une solution bouillante de carbonate de sodium, le pH de la solution étant d'environ 9,1. Directement après, on introduit, en agitant intensivement, dans la masse de catalyseur, 100 parties de poudre de fer qui a une grosseur de grain comprise entre 40 et 60 μ , puis on filtre à chaud et on lave soigneusement, avec de l'eau de condensation chaude, la masse de catalyseur précipitée et finalement on réalise une imprégnation avec CO_2K_2 de telle sorte que, pour 100 parties de fer total, il reste 10 parties de K_2O . La masse de catalyseur est extrudée, dans une presse à filer, sous forme de grains filiformes de 3,5 mm de diamètre et séchés finalement pendant 24 heures à 110°. Dans un appareil de réduction, le catalyseur est soumis à la réduction, pendant une heure, à 300°, à l'aide d'un mélange $\text{N}_2 + \text{H}_2$, en utilisant des vitesses linéaires de gaz de 1,3 m/sec, 72 % du fer présent se trouvant alors sous forme métallique. Ce catalyseur est mis en service, dans un four de synthèse, à une pression de synthèse de 30 atm. et avec un débit de gaz de 1 : 100, en utilisant du gaz à l'eau. A une température de réaction de 195°, on obtient un taux de transformation de $\text{CO} + \text{H}_2$ de 62 %, la formation de méthane étant de 7. Le produit de réaction obtenu contient, outre 20 % d'esters, encore environ 27 % d'alcools et environ 3 % d'aldéhydes.

Sur le même catalyseur, on fait passer, après

l'essai ci-dessus, avec un débit double, du gaz à l'eau, la température de synthèse étant de 215°. On obtient un taux de transformation $\text{CO} + \text{H}_2$ de 57 %. Dans le produit de réaction, il y a, à côté de 23 % d'esters, environ 25 % d'alcools et environ 3 % d'aldéhydes.

Exemple 4. — Une solution bouillante, qui contient 40 g de fer et 2 g de cuivre ainsi que 4 g de calcium sous forme de leurs nitrates, est ajoutée rapidement à une solution bouillante de carbonate de sodium, qui contient 92 g de carbonate de sodium anhydre par litre, de telle sorte que, une fois la précipitation terminée, la valeur du pH soit de 7,1. Immédiatement après, on introduit, en agitant, une poudre de fer technique qui a une grosseur de grain comprise entre 20 et 60 μ et, en fait, en quantité telle, que, calculée par rapport au fer total présent alors, il y en ait 40 % sous forme de poudre de fer. La bouillie de catalyseur est lavée avec de l'eau de condensation jusqu'à ce qu'elle présente une teneur en alcali restant de 0,5 exprimée en K_2O et rapportée au fer total présent.

10 k de cette masse de catalyseur avec une teneur en Fe d'environ 25 %, sont agités, au moyen d'un turbo-agitateur, avec 10 litres d'eau de condensation à une température d'environ 50°, de telle sorte qu'on obtienne une suspension homogène. A cette quantité, on ajoute du silicate de potassium technique, qui contient environ 8 % de K_2O , environ 20 % de SiO_2 , de telle sorte que, rapporté à 100 parties de fer, il y ait 25 parties en poids de silice. Immédiatement après, on règle le pH à une valeur de 7,1, à l'aide d'un acide nitrique à 50 % environ, puis après un court chauffage à 80°, on filtre le catalyseur. Après un séchage partiel court, on moule au moyen d'une presse à filer, puis on sèche pendant 24 heures à 105°.

La réduction a lieu, entre autre, à une vitesse linéaire de gaz de 1,5 m à une température de 310°, pendant 90 minutes.

A un débit de gaz de 200 litres de gaz à l'eau par litre de catalyseur et par heure, sous une pression de synthèse de 30 atm. et à une température de 265°, on obtient un taux de transformation $\text{CO} + \text{H}_2$ de 63 %. La formation de méthane est d'environ 5.

RÉSUMÉ

La présente invention a pour objet un procédé pour augmenter la solidité des grains des catalyseurs de précipitation, contenant du fer, pour l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone sous pression normale et sous pression élevée, procédé présentant les caractéristiques suivantes considérées isolément ou en combinaison :

1° On ajoute, à la portion de catalyseur précipité, de la poudre de fer obtenue par voie mécanique, physique ou chimique;

2° La quantité de poudre de fer ajoutée forme jusqu'à 30 %, de préférence 25-50 % de la quantité totale de fer présente dans le catalyseur;

3° La poudre de fer ajoutée possède une grosseur de grains comprise entre 10 et 250 μ , plus spécialement entre 40 et 80 μ ;

4° Les poudres ajoutées contiennent des activateurs comme par exemple le chrome, le manganèse, le titane, le tungstène, ainsi que les métaux alcalins ou alcalino-terreux;

5° L'incorporation de la poudre de fer a lieu dans des catalyseurs de précipitation connus en eux-mêmes, qui favorisent principalement la formation d'hydrocarbures, dans l'hydrogénation de l'oxyde de carbone;

6° L'incorporation de la poudre de fer a lieu dans des catalyseurs de précipitation connus qui provoquent, principalement la formation d'hydrocarbures bouillant au-dessous de 200° dans l'hydrogénation de l'oxyde de carbone;

7° L'incorporation de la poudre de fer se fait

dans des catalyseurs qui favorisent principalement la formation d'hydrocarbures bouillant au-dessus de 200°, dans l'hydrogénation de l'oxyde de carbone;

8° L'incorporation de poudre de fer se fait dans des catalyseurs de précipitation connus qui provoquent, principalement la formation de produits oxygénés dans l'hydrogénation de l'oxyde de carbone;

9° L'incorporation de la poudre de fer se fait dans des catalyseurs de précipitation connus qui sont utilisables, dans l'hydrogénation de l'oxyde de carbone, avec addition, aux gaz de synthèse, d'ammoniac ou d'amines organiques.

Société dite :

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

et Société dite :

LURGI GESELLSCHAFT FÜR WÄRMETECHNIK M. B. H.

Par procuration :

G. BEAU DE LOMÉNOE, André ARMENGAUD & G. HOUSSARD.