



Catalyseurs et procédé d'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone.

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

Demandé le 6 octobre 1952, à 13^h 32^m, à Paris.

Délivré le 23 décembre 1953. — Publié le 11 mai 1954.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 9 octobre 1951, au nom de Société dite :
RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT. — Déclaration des déposants.)

Dans l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, on peut, en faisant varier les conditions de travail, surtout la pression, la température, le débit de gaz et le recyclage du gaz ainsi que par l'emploi de catalyseurs variés, au point de vue de la composition et la préparation, obtenir des produits primaires qui diffèrent quand à leur caractère chimique ou leur intervalle d'ébullition. Pour des catalyseurs au fer, ces rapports sont très caractéristiques. En général, un catalyseur de composition déterminée et de préparation donnée conduit à la formation préférentielle de produits de synthèse de composition déterminée. Pour la préparation de produits primaires à teneur élevée en composés oxygénés, les catalyseurs au fer fortement alcalins se sont révélés très intéressants. Il n'a été que rarement indiqué que le même catalyseur donne, uniquement par le choix des conditions pour la conduite de la synthèse, en particulier le débit de gaz, des produits primaires différents.

L'invention concerne des catalyseurs ne contenant pas ou ne contenant que de faibles quantités de substances support et éventuellement des promoteurs comme le cuivre, l'argent ou des métaux des groupes 5 à 7 de la classification périodique, catalyseurs utilisés pour l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone à des températures de 175-300° et sous des pressions allant jusqu'à 100 atm. Elle repose sur la découverte que la surface interne des catalyseurs a une importance décisive sur leur action en particulier en ce qui concerne leur caractère chimique et la zone d'ébullition des produits primaires. (On se reportera aux articles de Tramm sur « La technique de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone » dans « Erdöl und Kohle » tome 5, pages 10-17, en particulier figure 9 et colonne de gauche de la page 14, et dans « Brennstoff-Chemie » tome 33, pages 27-30, en particulier page 27, colonne de gauche, fig. 9).

On a trouvé maintenant que des catalyseurs de composition et de préparation déterminées et par là

de surface déterminée peuvent donner, lors de leur emploi pour l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, suivant le débit de gaz, des produits primaires qui possèdent une teneur élevée en hydrocarbures paraffiniques à point d'ébullition élevé ou des produits d'hydrogénation à teneur élevée en hydrocarbures du genre à bas point d'ébullition.

Le catalyseur au fer suivant l'invention est caractérisé par le fait qu'il ne contient pas ou ne contient que de faibles quantités de substances support ainsi qu'éventuellement des promoteurs comme le cuivre, l'argent ou des métaux des groupes 5 à 7 de la classification périodique, qu'il est obtenu par précipitation des solutions de sels de fer à des pH de 6,8-7,5 de préférence 6,8-7,1 et qu'il a une teneur en alcali de 2,6, de préférence 3-4 %, exprimée en K_2O une teneur en SiO_2 de 5-15 %, obtenue par imprégnation directe avec un silicate alcalin, et une teneur en fer libre de 10-50 %, de préférence 20-30 %, rapportée au fer total, et qu'il a une surface interne de 180-230 m^2 , de préférence 200-220 m^2 par g de fer dans le catalyseur réduit.

La teneur du catalyseur en alcali est réglée en général par le fait que la masse de catalyseur précipité est d'abord lavée d'une manière poussée. On obtient ensuite par imprégnation avec du silicate alcalin technique qui présente un rapport $K_2O : SiO_2$ de 1 : 2,5, la teneur désirée en silice. La silice reste quantitativement dans la masse de catalyseur précipité et ne peut en aucune façon être éliminée par un moyen chimique dans le cadre de la préparation des catalyseurs.

Le catalyseur est ajusté avantageusement à un rapport $K_2O : SiO_2$ de 1 : 1 à 1 : 5. On obtient alors, au point de vue de la durée de vie du catalyseur et de son activité, des résultats particulièrement favorables. Pour ajuster à un rapport de 1 : plus de 2,5, on neutralise avec de l'acide nitrique dilué, avantageusement en maintenant le pH à une valeur de 6,5 - 8, la masse imprégnée avec du silicate de potassium, grâce à quoi une portion plus ou moins

grande de l'alcali est éliminée et on déplace le rapport $K_2O : SiO_2$ dans le sens de l'augmentation de la quantité de silice.

Si l'on veut avoir un rapport $K_2O : SiO_2$ de 1 : moins de 2,5, on réalise un lavage incomplet de la masse de catalyseur précipité, c'est-à-dire que la quantité restante d'alcali est réglée à 1-2 %. Par imprégnation directe subséquente avec un silicate alcalin technique, on peut obtenir des rapports $K_2O : SiO_2$ supérieurs à 1 : 2,5, par exemple 1 : 1,5 et même 1 : 1.

On obtient la teneur désirée en fer libre en opérant dans des conditions de réduction appropriées. Les catalyseurs suivant l'invention sont soumis à la réduction, à l'aide d'hydrogène et/ou de gaz contenant de l'oxyde de carbone, entre 175 et 320° de préférence entre 200 et 250°. Dans ce cas, on a constaté qu'il était avantageux d'opérer avec des vitesses de gaz élevées, par exemple de 1-2 m/s de préférence, 1,2-1,5 m/s, rapportées aux conditions normales.

La détermination de la surface interne a lieu en traçant une isotherme d'adsorption, en l'évaluant graphiquement d'après le procédé de Brunauer, Emmet et Teller (méthode dite B.E.T.). L'appareil nécessaire se compose essentiellement d'une burette graduée, dans laquelle est mesuré, le volume du gaz à adsorber, par exemple de l'azote ou de l'argon, un manomètre avec lequel on détermine la pression du gaz ainsi qu'un petit ballon dans lequel se trouve la substance adsorbante à essayer.

Si l'on met en oeuvre le catalyseur suivant l'invention pour l'hydrogénation de l'oxyde de carbone à des températures de 175-300° et sous des pressions allant jusqu'à 100 atm, les résultats dépendent, au point de vue de la composition des produits d'hydrogénation, du débit de gaz. Si le débit de gaz s'élève à 10-200 l de gaz frais par litre de catalyseur et par heure, c'est-à-dire s'il se trouve dans les limites normales de la synthèse Fischer-Tropsch, les produits primaires obtenus ont une teneur élevée en hydrocarbures paraffiniques à point d'ébullition élevé. Par contre, si l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone est conduite avec les mêmes catalyseurs et à la même température, avec des débits de gaz plus élevés de 200-1000, de préférence 200-750 l de gaz frais par litre de catalyseur et par heure, on obtient des produits primaires à proportion élevée d'hydrocarbures du type essence à bas point d'ébullition.

Exemple 1. — Une solution bouillante qui contient de 45 g de fer, 0,45 g de cuivre ainsi que 2,5 g de chaux sous forme de leurs nitrates est ajoutée à une solution de carbonate de sodium également bouillante, en deux minutes, de telle sorte que la valeur du pH, une fois la précipitation terminée, soit de 7,1. Ensuite, on chauffe pendant un temps court et immédiatement après, on filtre à chaud.

Après cela, on lave à fond avec de l'eau distillée également chaude, de telle sorte que la teneur en alcali restant dans le catalyseur rapportée au fer et exprimée en K_2O , soit de 0,6.

La masse de catalyseur humide refroidie est imprégnée, à l'aide d'une solution aqueuse de silicate de potassium qui possède une concentration de 20 % et dont le rapport $K_2O : SiO_2$ est de 1 : 2,5, de telle sorte que la masse de catalyseur imprégnée présente une teneur totale de 3,6 en alcali, exprimée en K_2O et rapportée à 100 parties de fer, et que la teneur en silice, rapportée au fer total, soit de 7,8.

La masse séchée à 110° est broyée et tamisée pour avoir des grains ayant entre 2 et 4 mm.

La masse de catalyseur granulée est soumise à la réduction à 250° pendant soixante minutes, avec un mélange formé de 75 % d'hydrogène et 25 % d'azote, en utilisant une vitesse linéaire de gaz de 1,4 m, rapportée aux conditions normales. Le catalyseur réduit possède, après cela, une teneur en fer libre de 26 %.

4,8 l de cette masse de catalyseur réduit sont introduits dans un tube double et utilisés sous une pression de synthèse de 30 atm avec recyclage de 1 + 2,5, à une température de 212°, pour le traitement du gaz à l'eau. Le rapport $CO : H_2$ dans le gaz à l'eau est de 1 : 1,19. Le débit de gaz passant sur le catalyseur est de 100 parties de gaz frais par volume de catalyseur et par heure.

Le taux de transformation $CO + H_2$, obtenu dans ces conditions est de 65 %, la formation de méthane est 4,0, le rapport d'utilisation est de 1 : 1,53. La proportion, dans le produit liquide, de produits distillant au-dessus de 320°, est supérieure à 75 %.

Si le même catalyseur est utilisé dans le même four et dans les mêmes conditions de synthèse, mais cependant avec un débit de gaz de 500 volumes par volume de catalyseur et par heure, on obtient un taux de transformation de 61,5 % et la teneur en méthane dans ces conditions est de 7.

La quantité d'hydrocarbures à point d'ébullition élevé, présente dans ces conditions dans les produits de réaction, tombe par rapport à l'essai témoin de 75 % à 35 %.

Un catalyseur, préparé dans des conditions semblables à celles indiquées ci-dessus, et lavé non pas jusqu'à une teneur en alcali restant de 0,6, mais de 1,5, mais imprégné ensuite avec la même quantité de silicate de potassium comme on l'a indiqué ci-dessus.

Tandis que dans les conditions de débit normal on a trouvé une proportion de paraffines encore plus élevée, dans les conditions de marche avec débit élevé par contre, on a trouvé que des différences minimales avec l'essai témoin.

RÉSUMÉ

La présente invention concerne :

1° Un catalyseur au fer ne contenant pas ou ne contenant que de faibles quantités de substances support et éventuellement des promoteurs comme le cuivre l'argent ou des métaux des groupes 5 à 7 de la classification périodique utilisé pour l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone à des températures de 175-300° et sous des pressions allant jusqu'à 100 atm, caractérisé par les points suivants pris isolément ou en combinaison :

a. On l'obtient par précipitation de solutions de sels de fer à des pH de 6,8-7,5, de préférence 6,8-7,1, il a une teneur en alcali, exprimée en K_2O , comprise entre 2 et 6, de préférence 3-4 %, une teneur en SiO_2 comprise entre 5 et 15 %, pouvant être obtenue par imprégnation directe avec un silicate alcalin et une teneur en fer libre, rapportée au fer total de 10-50, de préférence 20-30 %, et il présente une surface interne de 180-230 m^2 , de préférence 200-220 m^2 par g de fer;

b. Il présente un rapport en $K_2O : SiO_2$ compris entre 1 : 1 et 1 : 5, auquel cas les rapports $K_2O : SiO_2$ de 1 : moins de 2,5 sont obtenus par lavage seulement partiel de l'alcali après la précipitation et imprégnation subséquente avec du silicate de potassium, les rapports $K_2O : SiO_2$ de 1 : plus de 2,5 étant obtenus

par lavage à fond, après la précipitation de l'alcali restant, imprégnation avec du silicate alcalin, et neutralisation subséquente, en utilisant de l'acide nitrique, du catalyseur imprégné avec du silicate alcalin, et en maintenant le pH à 6,5-8.

2° Un procédé pour l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone en utilisant un catalyseur tel que décrit ci-dessus, procédé caractérisé par les points suivants pris isolément ou en combinaison :

a. Pour préparer des produits d'hydrogénation à teneur élevée en hydrocarbures paraffiniques, on envoie sur le catalyseur 10-200 litres de gaz frais par litre de catalyseur et par heure;

b. Pour l'obtention de produits d'hydrogénation à teneur élevée en hydrocarbures du type essence à bas point d'ébullition, on envoie sur le catalyseur 200-1000 de préférence 200-750 l de gaz frais par litre de catalyseur et par heure.

• Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

et Société dite : LURGI GESELLSCHAFT

FÜR WÄRMETECHNIK M. B. H.

Par procuration :

G. BEAU DE LOMÈNE, André ARMENGAUD et G. HOUSSARD.