

Catalyseurs au fer pour l'hydrogénation de l'oxyde de carbone avec un teneur élevée en hydrocarbure du genre essence.

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

Demandé le 6 octobre 1952, à 13^h 33^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.)

On connaît les grandes possibilités de modifications de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone dans le but de la préparation des hydrocarbures et des composés oxygénés de zones d'ébullition les plus variées. Pour le traitement chimique ultérieur on attache en général une importance particulière à la préparation de composés hydrocarbonés non saturés ainsi que de composés oxygénés. Par suite de leur prix élevé, les hydrocarbures paraffiniques sont en même temps très recherchés. En revanche l'utilisation de plus en plus grande de moteurs dans la vie courante donne une valeur particulière à la préparation de carburants et par là, dans le cadre de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone, à l'obtention de produits du genre essence. Pour la préparation de ces hydrocarbures du type essence, à bas point d'ébullition, on a proposé, dans le cadre de la synthèse Fischer Tropsch, de nombreux procédés parmi lesquels par exemple il faut mentionner le recyclage des gaz. Du côté des catalyseurs on a aussi travaillé la question.

L'invention concerne des catalyseurs au fer ne contenant pas ou ne contenant que de faibles quantités de substances support et des activateurs, 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 170-300° et sous des pressions allant jusqu'à 100 atm avec un débit de gaz de 100-750 litres de gaz frais par litre de catalyseur et par heure. Elle repose sur la découverte que la surface interne des catalyseurs a une importance primordiale sur leur action, en particulier au point de vue du caractère chimique et de 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 la figure 9 et la colonne de

gauche page 14, et dans « Brennstoff-Chemie » tome 33, pages 21-30, en particulier page 27, colonne de gauche, figure 9).

Le catalyseur au fer suivant l'invention est caractérisé par le fait qu'il ne comporte pas ou ne contient que de faibles quantités de substances support et éventuellement des activateurs comme le cuivre, l'argent ou les métaux des groupes 5 à 7 de la classification périodique, qu'il a une teneur en oxydes alcalins libres, exprimée en K_2O , de 0,5-2 %, une teneur en SiO_2 de 0,5 à 5 % et une teneur en fer libre rapportée au fer total, de moins de 50 %, de préférence 20-30 % et une surface interne de 110-180 m^2 , de préférence de 130-150 m^2 par g de fer dans le catalyseur réduit.

Dans la préparation du catalyseur, on a constaté qu'il était particulièrement avantageux de précipiter les solutions de sels de fer à un pH de 7,9, de préférence 7,8.

La teneur en SiO_2 du catalyseur est avantageusement réglée par imprégnation subséquente directe, à l'aide de silicate alcalin, de la masse de catalyse, complètement lavée après la précipitation.

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

Le catalyseur est conformément au but poursuivi, ajusté à un rapport $K_2O : SiO_2$ compris entre 1 : 1 et 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 obtenir un rapport de 1 : plus de 2,5, on neutralise, à l'aide d'acide

nitrique dilué, avantageusement en maintenant le pH à 6,5-8, la masse imprégnée avec du silicate de potassium, grâce à quoi on élimine à nouveau par dissolution, une proportion plus ou moins grande d'alcali et on modifie le rapport $K_2O : SiO_2$ dans le sens favorable.

Si l'on veut avoir un rapport $K_2O : SiO_2$ de 1 : moins de 1,5, on réalise de façon incomplète le lavage de la masse de catalyseur précipité, c'est-à-dire que l'on règle la teneur en alcali restant à 1-2 %. Par imprégnation directe subséquente avec du silicate de potassium technique, on peut alors obtenir des rapports $K_2O : SiO_2$ supérieurs à 1 : 2,5 par exemple à 1 : 1,5 et même 1 : 1.

La teneur désirée en fer libre est obtenue en opérant dans des conditions de réduction appropriées. Les catalyseurs suivant l'invention sont soumis à la réduction à l'aide d'hydrogène ou de gaz contenant de l'oxyde de carbone entre 175 et 320° de préférence entre 200 et 250°. On a constaté alors qu'une vitesse de gaz élevée par exemple de 1-2 m/sec, de préférence 1,2-1,5 m/sec, mesurés dans les conditions normales, était conforme au but poursuivi.

La formation d'une surface interne de la grandeur indiquée est d'une importance décisive pour l'activité et l'action préférentielle du catalyseur dans le sens de la formation d'hydrocarbures du type essence à bas point d'ébullition.

La mesure de la surface interne a lieu en traçant une isotherme d'adsorption et en faisant l'évacuation graphique d'après le procédé de Brunauer, Emmet et Teller (Procédé B.E.T.), l'appareillage nécessaire comprend essentiellement une burette de mesure, dans laquelle est mesuré le volume du gaz qui doit être adsorbé (par exemple de l'azote ou de l'argon), un manomètre grâce auquel est déterminée la pression du gaz ainsi qu'un petit ballon dans lequel se trouve la substance à analyser.

Exemple. — On précipite une solution, contenant 50 g de fer, 2,5 g de cuivre ainsi que 5 g de calcium, sous forme de leurs nitrates, en la versant à chaud dans une solution bouillante de carbonate de sodium, de telle sorte que le pH, après la précipitation, soit de 8. La masse de catalyseur précipité est ensuite lavée jusqu'à ce qu'elle ait une teneur en alcali restant, calculée en K_2O et rapportée au fer total, de 0,3 %, puis on l'imprègne avec une solution de silicate de potassium, qui contient 20 % de silicate de potassium et présente un rapport $K_2O : SiO_2$ de 1 : 2,6, de telle sorte que le catalyseur imprégné possède une teneur totale en K_2O de 1,2 % et une teneur en SiO_2 de 2,3, rapportées au fer total.

La masse de catalyseur imprégné est séchée à

105° jusqu'à une teneur en humidité de 5 %, la masse séchée est broyée et tamisée à une grosseur de grains de 2-4 mm. Ce catalyseur est soumis à la réduction à une température de 225° pendant soixante minutes avec un mélange formé de 75 % de H_2 et 25 % de N_2 . Il présente ensuite une teneur en fer libre de 30 %. Cette masse de catalyseur réduit est introduite dans un tube double de 4,5 m de longueur et mise en service sous une pression de synthèse de 25 atm, avec un débit de gaz de 500 volumes par volume de catalyseur et par heure, en utilisant du gaz à l'eau et avec un rapport de recyclage de 1 : 3 à une température de 230°, on obtient ainsi un taux de transformation de $CO + H_2$ de 69 % et avec un taux de méthane de 7.

Les produits liquides donnent à la distillation une proportion de 13 % de produits passant au-dessus de 320°.

RÉSUMÉ

La présente invention a pour objet :

1° Un catalyseur au fer ne contenant pas, ou ne contenant que de faibles quantités de substances support et éventuellement des activateurs comme le cuivre, l'argent ou des métaux des groupes 5 à 7 de la classification périodique, catalyseur utilisé pour l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone à des températures de 170-300° et sous des pressions allant jusqu'à 100 atm, de préférence 10-40 atm et avec un débit de gaz de 100-750 litres de gaz frais par litre de catalyseur et par heure pour donner des produits avec une teneur élevée en hydrocarbures du type essence, à bas point d'ébullition, catalyseur caractérisé par le fait qu'il présente une teneur en oxydes alcalins libres de 0,5-2% exprimée en K_2O , une teneur en SiO_2 de 0,5-5 % et une teneur en fer libre de moins de 50 %, de préférence 20-30 %, et qu'il a une surface interne de 110-180 m² de préférence 130-150 m² par g de fer dans le catalyseur réduit.

2° Un procédé pour la préparation de catalyseur du type ci-dessus procédé caractérisé par les points suivants pris isolément ou en combinaison :

a. On précipite les solutions de sel de fer à un pH de 7-9, de préférence 7-8.

b. La teneur en SiO_2 dans le catalyseur est réglée par imprégnation directe à l'aide de silicate alcalin de la masse de catalyseur totalement lavée après la précipitation.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT
et Société dite : LURGI GESELLSCHAFT
FÜR WÄRMETECHNIK M. C. H.

Par procuration :

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