



Procédé d'hydrogénation d'oxyde de carbone.

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

Demandé le 3 juillet 1953, à 14^h 8^m, à Paris.

Délivré le 30 juin 1954. — Publié le 11 janvier 1955.

(2 demandes déposées en Allemagne au nom de Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT : brevet, le 9 juillet 1952; brevet additionnel, le 22 septembre 1952.)

On sait que dans l'hydrogénation de l'oxyde de carbone, en particulier sur des catalyseurs formés d'éléments du groupe 8 du système périodique comme le fer, le cobalt et le nickel, éventuellement en présence d'activants et de supports, il est utile d'effectuer un pré-traitement à l'aide de gaz réducteurs pour obtenir une bonne activité du catalyseur. Ce pré-traitement, qui peut avoir lieu avec de l'hydrogène et/ou de l'oxyde de carbone, et que l'on connaît, dans le cas de l'oxyde de carbone seul, également comme « formation » ou « forming », a généralement pour but le passage à l'état métallique d'une certaine quantité de métal présent sous forme d'oxyde. Les indications de la littérature concernant la proportion la plus favorable de métal par rapport à l'oxyde non-réduit varient beaucoup. On sait que selon le genre de catalyseurs et selon les produits de synthèse désirés cette proportion, également appelée « taux de réduction », est comprise entre 5 et 10 %.

Il faut une température élevée pour faire passer une partie des oxydes à l'état métallique à l'aide des gaz réducteurs car à la température ordinaire la vitesse de réaction est trop faible pour conduire en un temps acceptable à une teneur notable en métaux. On travaille selon le type de catalyse à des températures supérieures à 150° et en général supérieures à 250°, afin d'avoir en un temps acceptable, par exemple en 1 à 10 heures, une transformation correspondant au degré de réduction désiré. Il faut noter ici que selon le catalyseur et le métal de base on doit employer des températures de réduction très différentes. C'est ainsi que l'on travaille par exemple, avec les catalyseurs précipités au cobalt connus, à des températures comprises entre 350 et 400° pour atteindre un taux de réduction d'environ 55 à 65 %. Avec les catalyseurs précipités au fer, des températures de 200 à 250° suffisent généralement si l'on désire des taux de réduction faibles. Cependant on travaille généralement avec ces cata-

lyseurs dans le domaine de 250 à 320°, aussi bien avec les catalyseurs sans support qu'avec ceux comportant des supports. Avec les catalyseurs fondus ou frittés, la réduction est naturellement beaucoup plus difficile en raison de leur structure physique tout à fait différente de celle des catalyseurs précipités. Alors que dans ces derniers temps on a généralement travaillé aux environs de 450°, il ressort de publications antérieures que ces catalyseurs étaient réduits dans un domaine de températures allant de 600 à 1 000° environ.

La demanderesse a trouvé que l'on réalisait des conditions particulièrement favorables à l'hydrogénation d'oxyde de carbone à des températures de 175-275° et sous des pressions de 1 à 100 atmosphères, de préférence de 10 à 40 atmosphères, avec emploi de catalyseurs au fer précipités contenant éventuellement des activants et des supports et au moins 5 parties de cuivre et/ou d'argent, de préférence plus de 15 parties de cuivre et/ou d'argent pour 100 parties de fer, en réduisant ces catalyseurs, avant la synthèse proprement dite, à l'aide de gaz contenant de l'oxyde de carbone et/ou de l'hydrogène, à des températures inférieures à 150° et de préférence inférieures à 125°. Malgré la température de réduction très basse les catalyseurs ainsi formés présentent une structure particulièrement favorable à leur activité et possèdent en même temps un taux de réduction suffisant.

Le mode opératoire de l'invention offre encore un autre avantage inattendu. Au cours d'une recherche approfondie sur les conditions de réduction de catalyseurs riches en cuivre et en argent, on a pu constater que souvent de tels catalyseurs ne présentent pas à l'état réduit un comportement mécanique satisfaisant. On a fréquemment observé après la réduction, pour des températures supérieures à 150°, une teneur considérable en poussière et petits éclats nuisibles, bien qu'avant la réduction on disposait d'un grain tout à fait uniforme. Ce phénomène

a pour résultat de provoquer, très souvent, après introduction de la masse de catalyse par exemple dans un four à tube, un bouchage par agglomération des petites particules. Il en résulte toujours une perte de pression plus ou moins importante et souvent accompagnée d'un arrêt total du tube à catalyse. Dans le domaine des températures de réduction inférieures à 150° et de préférence à 125°, très spécialement toutefois entre 80 et 110°, on peut atteindre en 30 à 120 minutes des taux de réduction d'une valeur suffisante, et la texture du grain est alors d'une façon surprenante si bien ménagée qu'aucune destruction du grain n'a pratiquement plus lieu. Ces catalyseurs offrent au cours de la synthèse ultérieure un comportement mécanique parfait. Ils atteignent une durée de vie très élevée avec seulement une faible perte de pression.

Le pré-traitement réducteur de l'invention peut être réalisé aussi bien à la pression normale que sous pression ou sous vide. On peut généralement effectuer la réduction à la pression normale, mais la réduction à des pressions supérieures à l'atmosphère s'est également révélée très bonne.

On a pu arriver à des résultats de synthèse particulièrement favorables avec des catalyseurs pré-traités à des vitesses de courant des gaz réducteurs élevées, par exemple supérieures à 50 cm/sec et de préférence supérieures à 1 m/sec.

On a pu constater certaines différences, par exemple dans le comportement mécanique des catalyseurs, selon que l'on utilise pour la réduction de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone, ou des mélanges de ces deux gaz. Avec l'hydrogène, on n'a pu complètement éviter dans certains cas une certaine modification mécanique du catalyseur malgré la basse température de réduction. On a obtenu un comportement mécanique parfait des catalyseurs en réalisant leur pré-traitement réducteur à l'aide d'oxyde de carbone ou de gaz contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène dans un rapport CO : H₂ d'environ 1 : 1 à 1 : 1,5.

On a reconnu que les catalyseurs séchés dans un domaine de températures supérieures à 200°, de préférence au-dessus de 300°, présentent sans doute après la réduction un très bon comportement mécanique, mais que les résultats de la synthèse elle-même ne sont toutefois souvent pas satisfaisants; vraisemblablement le traitement thermique effectué dans le domaine de températures mentionné provoque une certaine diminution d'activité du catalyseur. Mais les autres opérations, par exemple la réduction au-dessous de 150°, ne suffisent généralement pas toujours à elles seules à l'obtention d'un grain offrant la bonne solidité mécanique désirée.

On a constaté que l'on pouvait fréquemment obtenir une amélioration surprenante des autres résultats de synthèse en amenant les catalyseurs employés, par un séchage ultérieur ayant lieu avant

leur réduction à des températures inférieures à 200° et comprises de préférence entre 130 et 170°, à une teneur en eau aussi faible que possible, inférieure à 2 et convenablement à 0,5 % en poids. Il s'est en effet révélé que l'eau du catalyseur réduit, dont la proportion est généralement comprise entre 8 et 12 % du catalyseur, exerce une influence défavorable sur la texture de celui-ci si elle n'est pas éliminée avant la réduction. Toutefois c'est un inconvénient d'éliminer cette eau par un séchage au-dessus de 200° et de préférence au-dessus de 300°, car on provoque ainsi une modification plus ou moins profonde de la structure du catalyseur, modification qui nuit à son activité et à son comportement au cours de la synthèse. La faible teneur en eau désirée inférieure à 2 %, doit donc être atteinte par un séchage ultérieur effectué au-dessous de 200° et de préférence entre 130 et 170°. Des températures supérieures sont défavorables pour les raisons déjà données et des températures plus basses exigent une durée inacceptable techniquement et économiquement. Les catalyseurs séchés selon le présent procédé offrent à l'état réduit une résistance au frottement bien meilleure que celle des catalyseurs contenant de l'eau, sans donner lieu à aucun inconvénient au cours de la synthèse.

Avec les catalyseurs de l'invention on a reconnu que dans certains cas les mesures précédemment indiquées ne sont pas suffisantes pour conférer toujours sans inconvénient une stabilité mécanique. Cette stabilité peut être cependant obtenue en soumettant encore la masse de catalyse précipitée et séchée de la façon connue, avant son pré-traitement de réduction, à un traitement thermique réalisé entre 200 et 600° environ et de préférence entre 300 et 500°. Cette opération sert d'une part à consolider le grain afin d'en éviter une destruction plus ou moins importante au cours de la réduction, mais elle sert en outre à devancer la diminution de volume qui se produit toujours de façon plus ou moins prononcée au cours de la réduction avec un catalyseur précipité. On doit veiller de façon spéciale à ces deux conditions s'il s'agit d'une réduction effectuée dans le four de synthèse lui-même. On sait que malgré un séchage réalisé entre 100 et 150° environ, les catalyseurs précipités subissent toujours pendant la réduction ou « formation » une diminution de volume plus ou moins importante, comprise généralement entre 20 et 40 % environ selon le type de catalyseur utilisé. Si l'on effectue selon le mode opératoire de l'invention une réduction ou « formation » dans le four de synthèse lui-même, on peut constater que le cas échéant le catalyseur introduit sous forme de grain non réduit présente après la réduction une diminution de volume plus ou moins importante et que le remplissage du four s'est affaibli du volume correspondant. Souvent aussi des canaux se forment dans la couche du cata-

lyseur si celui-ci, par suite d'une certaine stabilité des particules, ne s'est pas affaïssi dans la proportion correspondante. Cette formation de canaux se montre extrêmement nuisible à la synthèse. Le gaz de synthèse passe naturellement beaucoup plus facilement par ces canaux qu'à travers la texture compacte du catalyseur, ce qui influe de façon plus ou moins défavorable sur le degré de transformation, la température de réaction, le rendement et la composition du produit de synthèse. Mais si l'on se sert d'un catalyseur précalciné, cette diminution de volume se produisant normalement au cours de la réaction se trouve déjà devancée par ce traitement thermique, sans qu'ait lieu une modification de structure défavorable à la synthèse ultérieure. La contraction qui ne se produit alors que dans une faible mesure au cours de la réduction constitue même un point optimum en ce qui concerne la perte de pression, le comportement mécanique et le résultat de la synthèse. Cet effet favorable est particulièrement net lorsqu'on travaille dans des fours modernes d'une longueur d'environ 10 à 20 mètres, par exemple de 12 mètres.

On peut dans la réduction sous pression opérer d'une façon particulièrement économique en faisant travailler en circuit fermé la quantité de gaz employée pour la réduction, les proportions d'oxyde de carbone et d'hydrogène consommés étant remplacées par une alimentation en gaz frais. On observe aux appareils de mesure une chute de pression plus ou moins forte que l'on compense par l'alimentation en gaz frais.

Il est avantageux que les gaz de réduction présentent, comme d'habitude, une teneur en eau la plus faible possible, c'est-à-dire inférieure à 1 et convenablement à 0,1 g d'eau par mètre cube de gaz.

Exemple 1. — On précipite un catalyseur en faisant couler une solution bouillante, contenant sous forme de nitrates 40 g de fer et 10 g de cuivre par litre, dans une solution bouillante de carbonate de soude, de façon que la précipitation terminée, on ait un pH égal à 7,1. La boue de catalyseur chaude est alors immédiatement lavée par épuisement à l'eau distillée jusqu'à une teneur restante en alcali d'environ 0,3 %, calculée en K_2O par rapport au fer total.

La masse de catalyse est ensuite imprégnée d'orthosilicate de potassium (contenant 8 parties en poids de K_2O et 20,5 pp de SiO_2), puis on élimine l'excès d'alcali par une addition prudente d'acide nitrique de façon à amener le pH à nouveau à 7,1, et filtration. Le rapport $K_2O : SiO_2$ est d'environ 1 : 5 et la quantité de SiO_2 d'environ 25 % de la quantité de fer total.

Après imprégnation, le catalyseur est mis sous forme de grains filiformes de 3,5 mm, puis séché 24 heures à 105°. La teneur en eau est alors d'environ 9 %.

8 litres de ce catalyseur sont réduits dans un four à réduction de dimensions appropriées, à 135° pendant une heure, à l'aide d'un mélange constitué de 75 % H_2 et 25 % N_2 , sous la pression normale. Rapportée aux conditions normales, la vitesse du courant gazeux est de 1,5 m/sec. La réduction achevée, on décharge le catalyseur sous une atmosphère protectrice de gaz carbonique; le taux de réduction est de 27 % et l'essai de tenue au frottement est bon. La diminution de volume du grain est de 25 %.

Exemple 2. — La même matière de contact réduite dans les mêmes conditions par du gaz à l'eau donne un essai de résistance au frottement de 20 % meilleur. Diminution de volume comme ci-dessus.

Exemple 3. — Un catalyseur préparé comme à l'exemple 1 est, après séchage à 105°, soumis à un séchage ultérieur à 240° pendant 24 heures dans un courant d'air. La teneur en eau est nulle et le grain non-réduit offre une diminution de volume d'environ 21 %.

Par réduction à l'hydrogène comme à l'exemple 1, on obtient dans les mêmes conditions un taux de réduction de 25,5. On ne constate alors pratiquement plus de contraction alors qu'après la réduction de l'exemple 1 on avait une contraction de 25 %. L'essai de tenue au frottement est d'environ 25 % meilleur que celui de l'exemple 1.

Exemple 4. — Dans un tube de synthèse de 10 mètres de long et 32 mm de diamètre, on introduit 8 litres d'un catalyseur selon l'exemple 1. On comprime du gaz à l'eau sous 20 atm et réduit à 110° pendant 150 minutes. La quantité de gaz que l'on fait passer à l'aide du compresseur est de 12 mètres cubes à l'heure.

Le catalyseur présente alors un taux de réduction de 28 % de fer libre; l'essai de tenue au frottement donne un résultat de 40 % supérieur à celui de l'exemple 1.

On obtient pratiquement les mêmes valeurs en employant de l'hydrogène au lieu de gaz à l'eau.

De façon surprenante on a constaté qu'il n'était pas nécessaire d'éliminer le gaz carbonique du gaz de réduction. En opposition avec les données actuelles connues de la littérature, il n'y a aucune différence d'activité entre des catalyseurs réduits par des gaz contenant du gaz carbonique et des catalyseurs réduits par des gaz exempts de gaz carbonique.

Exemple 5. — On prépare un catalyseur de la même façon qu'à l'exemple 1 sauf que l'on incorpore en agitant, immédiatement après la précipitation, 10 parties de Kieselguhr pour 100 parties de fer. Les opérations consécutives de lavage, imprégnation, séchage et mise en forme, sont identiques à celles de l'exemple 1.

On introduit 8 litres de ce catalyseur dans un

tube de 32 mm de diamètre intérieur et d'une longueur de 10 mètres. Après une courte purge par de l'azote, on fait passer dans le tube de l'hydrogène à raison de 5 mètres cubes à l'heure et l'on porte la température de 20 à 135° en 2 heures; on arrête alors la réduction. Le catalyseur offre une parfaite résistance au frottement et un taux de réduction de 26, taux pratiquement tout à fait constant sur toute la longueur du tube.

Ce catalyseur sert ensuite à la synthèse dans le même tube sous une pression de 25 atm, avec une charge gazeuse de 500 litres de gaz par litre de catalyseur et par heure et un rapport de gaz de retour 1 + 2,5. Le rapport CO : H₂ du gaz de synthèse est 1 : 1,7, la proportion CO + H₂ 85 %. Pour une température de 222° on constate une transformation CO + H₂ de 62 %, qui peut être élevée à 74 % en portant la température à 230°.

Si l'on réduit le même catalyseur dans le même tube, également par de l'hydrogène, sous une pression de 15 atm et avec un passage horaire de 5 mètres cubes normaux de gaz de réduction constitués par 75 % d'hydrogène et 25 % d'azote, dans le même domaine de températures et en remplaçant de façon continue l'hydrogène consommé, on obtient un taux de réduction très régulier de 27 %. La solidité mécanique est également parfaite, et le résultat de la synthèse consécutive réalisée dans les conditions précédentes est pratiquement identique à celui obtenu avec le catalyseur réduit à la pression normale.

Exemple 6. — On ajoute une solution bouillante, contenant 40 g de fer et 6 g de cuivre/litre sous forme de nitrates, à une solution également bouillante de carbonate de soude. La masse précipitée est rapidement essorée puis lavée par épuisement à l'eau distillée chaude jusqu'à une teneur restante en alcali d'environ 0,3 %, en K₂O par rapport au fer. L'imprégnation consécutive par l'orthosilicate de potassium fournit une masse de catalyseur contenant 2,5 % de K₂O et 7,1 % de SiO₂. On sèche 24 heures à 110°, puis on soumet à un séchage ultérieur de 2 heures à 180° dans un courant d'air. La réduction de ce catalyseur est entreprise dans un tube de 50 mm de diamètre et 5 mètres de long, en portant la température à 135° en 2 heures et en faisant passer 12,5 mètres cubes d'hydrogène à l'heure. En fin d'opération on a un taux de réduction de 28 %.

En faisant travailler ce catalyseur à la synthèse dans les conditions de l'exemple 5 on a, pour une température de 218°, une transformation CO + H₂ de 65 %, qui peut être portée à 75 % en élevant la température à 225°.

Exemple 7. — On précipite une masse de catalyseur en faisant couler une solution bouillante de nitrates de fer et de cuivre dans une solution également bouillante de carbonate de soude; on lave

cette masse à l'eau distillée jusqu'à une teneur restante en alcali de 0,3 % en K₂O. En fin de précipitation le pH est 7,1; le rapport Fe : Cu 100 : 25. Après imprégnation d'ortho-silicate de potassium suivie d'une neutralisation, le catalyseur contient encore 5 parties de K₂O et 25 parties de SiO₂ pour 100 parties de fer.

On transforme ensuite la masse en grains filiformes de 3,5 mm que l'on sèche 24 heures à 110° environ, puis soumet à un séchage ultérieur de 6 heures à 160°. La teneur en eau de ce grain est d'environ 0,3 %; on le tamise sur un tamis de 1,5 mm.

Dans un tube de synthèse de 10 mètres de long et 32 mm de diamètre intérieur on réduit 8 litres de ce catalyseur pendant 2 heures à 135° à l'aide d'hydrogène circulant à une vitesse linéaire de 1,5 mètre. Le catalyseur terminé présente un taux de réduction de 25,7.

On met alors ce catalyseur en service dans les conditions suivantes de synthèse :

Charge gazeuse 1 : 500.

Pression : 25 atm;

Gaz de retour 1 + 2,5;

CO : H₂ 1 : 1,7;

CO + H₂ 86 %.

Reste : azote, gaz carbonique et méthane. On atteint pour une température de 219° une transformation CO + H₂ de 64 %. La formation de méthane est de 3,2 %. Ces conditions de synthèse ont pu être maintenues pratiquement identiques au cours du premier mois d'exploitation.

Les résultats du deuxième mois sont les suivants :

Température de synthèse 219°;

Transformation CO + H₂ 63 %;

Formation de méthane : 4,5 %.

Les résultats du troisième mois d'exploitation sont pour la même température une transformation CO + H₂ de 62 % et une formation de méthane de 6,3 %.

Les résultats du quatrième mois sont pour la même température une transformation de 61,5 % et une formation de méthane de 6,5 %.

Une élévation de température n'est pas encore nécessaire pendant le cinquième mois. La transformation CO + H₂ reste toujours supérieure à 60 %. On doit cependant dans les mois suivants élever légèrement la température mais la température finale de synthèse n'atteint 225° qu'après 8 mois, si bien que le catalyseur peut encore être exploité pendant 4 mois, toutefois avec une autre légère élévation de température.

RÉSUMÉ

La présente invention concerne un procédé d'hydrogénation d'oxyde de carbone à l'aide de catalyseurs au fer précipités, à des températures de 175 à 275° et sous des pressions de 1 à 100 atmosphères,

de préférence de 10 à 40 atmosphères, éventuellement en présence d'actifs et de supports, les catalyseurs contenant au moins 5 parties de cuivre et d'argent, et de préférence plus de 15 parties de cuivre et d'argent pour 100 parties de fer, caractérisé par les points suivants considérés isolément ou en combinaison :

1° Les catalyseurs sont réduits, avant la synthèse proprement dite, à l'aide de gaz renfermant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, à des températures inférieures à 150° et de préférence inférieures à 125°;

2° Le pré-traitement des catalyseurs a lieu entre 80 et 110°;

3° Les catalyseurs sont amenés avant leur réduction, par un séchage ultérieur au-dessous de 200°, de préférence entre 180 et 170°, à une teneur en eau la plus faible possible, inférieure à 2 et convenablement inférieure à 0,5 en poids;

4° Le pré-traitement par les gaz contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène a lieu sous des pressions supérieures à 1 atmosphère;

5° Le pré-traitement des catalyseurs a lieu à

l'aide d'oxyde de carbone ou de gaz contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène dans un rapport $\text{CO} : \text{H}_2$ de 1 : 1 à 1 : 1,5 environ;

6° La masse de catalyse précipitée et séchée de la façon connue est encore soumise, avant le pré-traitement réducteur, à un traitement thermique ultérieur réalisé entre 200 et 600° environ, de préférence entre 300 et 500°;

7° La réduction est conduite sous des pressions de 1 à 50 atmosphères, de préférence de 10 à 30 atm. et avec des vitesses de gaz réducteur comprises entre 2 et 30 et de préférence entre 10 et 25 cm/sec (mesurées dans les conditions de marche);

8° On fait travailler en circuit fermé la quantité de gaz employée pour la réduction, les proportions d'oxyde de carbone et d'hydrogène consommés étant remplacées par l'alimentation en gaz frais.

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

Par procuration :

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