

BREVET D'INVENTION.

3198

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 819.701

Procédé de fabrication de catalyseurs pour la synthèse de l'essence.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 24 mars 1937, à 16<sup>h</sup> 40<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 12 juillet 1937. — Publié le 26 octobre 1937.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 1<sup>er</sup> avril 1936. — Déclaration du déposant).

Dans la synthèse industrielle de l'essence, appliquée en grand, à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène, on sait qu'on utilise des catalyseurs constitués par des métaux du groupe du fer (fer, cobalt, nickel), dont les éléments efficaces sont précipités sur de la terre d'infusoires. La fabrication de catalyseurs de ce genre présente certaines difficultés, car lorsque la terre d'infusoires servant de masse de support vient en contact avec des réactifs acides ou alcalins, elle dégage encore et toujours des éléments solubles qui ont une action extrêmement nuisible sur la substance catalytique.

C'est ainsi par exemple que lorsqu'on ajoute de la terre d'infusoires à la solution alcaline de précipitation pour les métaux servant de catalyseurs, une partie de la silice de la terre d'infusoires entre en solution sous forme de silicate alcalin et se convertit, avec les sels de métaux lourds, pour donner des silicates de métaux lourds qui sont insolubles et qui ne peuvent pas être réduits en métal, ces silicates détruisant l'activité du catalyseur.

C'est pourquoi on a pris des dispositions pour qu'aucun élément nuisible provenant de la matière de support n'entre en solution. Lorsqu'on utilise de la terre d'infusoires ou de la poudre d'amiante, on peut empêcher cette entrée en solution en abrégant le plus

possible la durée du contact avec la solution alcaline de précipitation et en n'introduisant la matière de support contenant du silicate dans la solution alcaline que lorsque la précipitation des métaux catalytiques est presque ou entièrement terminée et que la solution n'est plus très alcaline.

On utilisera, d'une façon particulièrement avantageuse, des matières de support entièrement insolubles par leur nature, ou ne contenant pas d'éléments solubles, ou rendues insolubles par un traitement préalable approprié, par exemple par calcination et/ou extraction, par solution, des éléments solubles qu'elles contiennent.

Comme matières de support difficilement solubles dans les acides on peut employer des composés difficilement solubles des métaux terreux et des métaux lourds, par exemple du sulfate de baryum, du carbure de silicium (« carborundum »), de l'oxyde de chrome, de l'oxyde d'aluminium ainsi que des silicates tels que la stéatite (hydrosilicate de magnésium), la terre réfractaire, etc. On choisira généralement les matières de support de façon qu'elles présentent une structure analogue à celle de la terre d'infusoires. C'est pourquoi il faut qu'elles soient finement divisées et qu'elles forment des masses micro-cristallines ou micro-amorphes. La préparation des matières de sup-

port insolubles peut avoir lieu par des moyens artificiels ou par un traitement complémentaire approprié de minéraux naturels. On peut obtenir par exemple des oxydes insolubles par dissociation à chaud de sels appropriés, tels que les nitrates ou les sels d'ammonium des oxacides des métaux lourds. Les oxydes ainsi obtenus peuvent encore être rendus plus insolubles par une nouvelle calcination. On obtient par exemple un oxyde d'aluminium approprié, insoluble dans les acides, par décomposition thermique de nitrate d'aluminium. On peut obtenir par exemple un oxyde de chrome approprié par chauffage de bichromate d'ammonium. Il convient, dans ce cas, d'augmenter encore l'insolubilité de l'oxyde de chrome en continuant à calciner l'oxyde de chrome obtenu en premier lieu.

On peut aussi obtenir des oxydes ou silicates insolubles en extrayant, par solution, les éléments solubles dans les acides et contenus dans des matières appropriées, naturelles ou artificielles. On peut ainsi traiter des silicates difficilement solubles tels que la stéatite et la terre réfractaire, pour en faire une matière de support appropriée insoluble.

Il peut être avantageux, dans certains cas, de calciner d'abord la matière de support à utiliser, pour la rendre plus insoluble, et de n'en extraire qu'ensuite, par solution, les éléments solubles dans les acides.

Pour obtenir une division plus fine des masses de support, on peut mélanger à ces masses des substances organiques finement divisées, telles que de la pâte de bois, de la cellulose, etc., et en extraire ensuite les substances organiques par calcination, pour obtenir à la fois une division fine et une transformation de la masse pour la rendre insoluble.

Les matières de support ainsi préparées ne sont généralement pas non plus entièrement insolubles dans les solutions alcalines, et les composés alcalins ainsi obtenus se transforment également, par conversion avec les métaux servant de catalyseurs, en composés de métaux lourds insolubles et ne pouvant pas être réduits en métal, composés qui compromettent sensiblement l'efficacité du catalyseur et peuvent même provoquer

la formation d'une matière entièrement inactive.

C'est pourquoi il convient, pour éviter les actions nuisibles citées, exercées sur les catalyseurs, même lorsqu'on utilise des matières de support de ce genre, de n'introduire les masses de support dans le vase de conversion que lorsque la précipitation des métaux ayant une action catalytique est presque terminée, de façon que la réaction de la solution de précipitation ne soit plus très alcaline.

De même qu'il faut empêcher, au cours de la précipitation des substances ayant une action catalytique, que des éléments de la masse de support n'entrent en solution, il faut aussi faire en sorte qu'aucune matière étrangère ne pénètre dans la solution contenant les métaux catalytiques au cours de la régénération des catalyseurs devenus inactifs. On risque par exemple que la masse du catalyseur absorbe ultérieurement des matières provenant du gaz de la synthèse, des récipients de transport ou des catalyseurs, ces substances entrant en solution avec le catalyseur usé, lors de la régénération de celui-ci et nuisant au catalyseur au cours de la précipitation. Des matières étrangères peuvent aussi pénétrer dans la solution au cours de la régénération, ces matières provenant par exemple de la matière du vase utilisé pour l'application de ce procédé, soit par séparation mécanique, soit par dissolution chimique, en outre des produits chimiques ayant servi à la régénération, par exemple de l'acide azotique utilisé pour dissoudre les catalyseurs devenus inactifs. En outre, pendant la régénération des catalyseurs, des éléments provenant de la masse de support, éléments qui étaient insolubles lors de la première préparation de la masse du catalyseur, peuvent entrer en solution dans les conditions plus rigoureuses de la dissolution des catalyseurs usés. En ce qui concerne ces impuretés nuisibles, on les rend inefficaces en les éliminant, par une précipitation appropriée, de la solution qui contient les matières catalytiques.

On a constaté qu'il convient de séparer auparavant ces impuretés nuisibles, par précipitation, par l'addition d'une petite quantité de l'agent alcalin de précipitation.

Après élimination de la précipitation préalable, par exemple par filtrage, les métaux catalyseurs proprement dits sont ensuite précipités par une nouvelle addition de la solution alcaline de précipitation. Dans ce cas également il convient de n'ajouter les substances destinées à servir de masses de support au mélange de précipitation que lorsque la précipitation des métaux catalyseurs est presque ou tout juste terminée.

On a trouvé en outre qu'on peut utiliser avantageusement des composés de l'acide carbonique et du magnésium comme matière de support insoluble dans les alcalis, pour la préparation de catalyseurs de précipitation pour la synthèse de l'essence d'après Fischer-Tropsch, en particulier pour la préparation de catalyseurs contenant du magnésium, le carbonate basique de magnésium ayant été reconnu particulièrement approprié. La préparation de catalyseurs de ce genre a lieu de façon connue par précipitation des métaux ayant une action catalytique, à partir de solutions de sels métalliques appropriés. On ajoute, immédiatement après la précipitation des métaux catalyseurs, la masse de support constituée par l'un des composés du magnésium qui sont cités plus haut, et on la délaye avec le précipité.

Les catalyseurs produits sur des carbonates de magnésium se comportent, pendant la synthèse, tout comme les catalyseurs précipités sur la terre d'infusoires. Les conditions de la réaction étant les mêmes, ils donnent des rendements de valeur normale dans la transformation de mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène en hydrocarbures liquides, à la même basse température de réaction de 180 à 185°. De même les catalyseurs précipités sur du carbure de magnésium peuvent être régénérés de la même façon par un traitement au moyen d'hydrogène, même dans le four de synthèse lui-même. Relativement à leur durée, les catalyseurs conformes à l'invention ne le cèdent en rien aux catalyseurs utilisés jusqu'ici et précipités sur de la terre d'infusoires. En conséquence, si les catalyseurs conformes au procédé ont été reconnus entièrement équivalents quant à leur application à la synthèse, on a encore les avantages

de l'application de carbonates de magnésium comme matières de support, avantages dus à la facilité de se procurer les matières premières. En ce qui concerne la matière première, on n'est pas obligé de s'en tenir à des gisements naturels déterminés et relativement rares; au contraire, le magnésium se rencontre partout sur terre en quantités énormes. Contrairement à la terre d'infusoires, on peut préparer partout, à partir de gisements quelconques, un carbonate de magnésium ayant exactement la même pureté et la même constitution. Les grandes difficultés dues aux impuretés contenues dans la terre d'infusoires, telles que le fer, l'aluminium, les matières organiques, etc., sont également supprimées. La matière de départ peut être constituée par les carbonates de magnésium naturels que l'on trouve dans des gisements inépuisables, ou par les sels de magnésium qu'on trouve dans les gisements de sel, y compris par exemple le chlorure de magnésium.

Le traitement de régénération de catalyseurs usés préparés sur du carbonate de magnésium est aussi particulièrement avantageux. On les débarrasse d'abord, comme cela se fait jusqu'ici, par extraction au moyen de solvants, de la paraffine qui s'est déposée sur les catalyseurs. On concasse ensuite la masse du catalyseur, on la mélange avec de l'eau froide et on la traite par de l'acide carbonique. Tout le magnésium se dissout alors facilement sous forme de bicarbonate et l'on obtient par simple filtrage, à froid déjà, une séparation intégrale, d'une part en solution de magnésium et d'autre part en un résidu contenant les métaux catalyseurs. On reprend la solution de bicarbonate de magnésium, on la chauffe jusqu'à l'ébullition, ou bien on y insuffle de la vapeur, pour la débarrasser à nouveau d'une partie de l'acide carbonique. Le magnésium se précipite alors complètement sous forme de carbonate basique.

Quant au résidu contenant les métaux catalyseurs, on le dissout comme d'habitude dans de l'acide azotique et on le précipite de nouveau au moyen de précipitants alcalins. Comme, lorsqu'on utilise des catalyseurs au cobalt contenant du magnésium et du thorium, on ajoute de toute façon une

quantité déterminée de magnésium à la solution de sels métalliques en vue de l'activation, la dissolution du carbonate de magnésium par de l'acide carbonique n'a pas besoin, dans ce cas, d'être poussée tout à fait intégralement jusqu'aux derniers restes. On fait alors dissoudre en commun avec les autres métaux, au moyen d'acides, les quantités de carbonate de magnésium qui restent dans le résidu, et le magnésium qui est entré en solution est précipité simultanément au moment de la précipitation des métaux.

L'utilisation des masses de support con- formes à la demande est aussi particulière- ment avantageuse du fait qu'à part l'acide carbonique, peu coûteux, disponible en grandes quantités sous forme de gaz résiduel et pouvant d'ailleurs être utilisé en cycle, on n'a pas besoin d'autres produits chimiques pour leur dissolution. Contrairement à la terre d'infusoires, le magnésium peut toujours resservir aussi souvent que l'on veut, de sorte qu'il n'y a pratiquement pas de pertes de masse de support. En outre, aucune matière étrangère n'est introduite dans le catalyseur ou dans la solution dans laquelle le catalyseur est précipité.

#### RÉSUMÉ.

Procédé de fabrication d'un catalyseur approprié pour la transformation catalytique de mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène, par précipitation des matières ayant une action catalytique en présence d'une substance servant de support, procédé caractérisé par les points suivants, ensemble ou séparément :

1° On applique une substance de support ne contenant pas par nature d'éléments so-

lubles, ou dont les éléments solubles ont été extraits par solution ou rendus insolubles à un degré tel qu'aucune quantité appréciable d'éléments solubles ne pénètre dans la solution à précipiter pendant la durée du traitement ;

2° Pendant la régénération des masses usées de catalyseurs, les métaux étrangers absorbés au cours de l'opération ou pouvant être contenus dans les masses de catalyseurs sont éliminés, par précipitation préalable, de la solution servant à fabriquer le catalyseur ;

3° On abrège le laps de temps pendant lequel la substance servant de support reste dans la solution acide ou alcaline en n'introduisant cette substance dans la solution de réaction que lorsque la précipitation des substances ayant une action catalytique est entièrement ou presque entièrement terminée ;

4° La masse servant de support est constituée par des carbonates de magnésium ;

5° Les composés du magnésium servant de matière de support sont extraits, par solution, de la masse de catalyseur usée, par un traitement au moyen d'eau et d'acide carbonique, après quoi on reprend la solution de magnésium séparée du résidu insoluble, on la chauffe jusqu'à l'ébullition ou bien on y insuffle de la vapeur, pour la débarrasser d'une partie de l'acide carbonique, et l'on précipite le magnésium sous forme de carbonate basique.

Société dite :

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procurateur :

Société BRANDEN, SIMONNOR et RINGT.