

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE ET DU TRAVAIL.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 870.211



Catalyseurs hautement actifs pour produire des hydrocarbures par hydrogénation de l'oxyde de carbone.

Société dite : N. V. INTERNATIONALE KOOLWATERSTOFFEN SYNTHESE MAATSCHAPPIJ (INTERNATIONAL HYDROCARBON SYNTHESIS COMPANY) résidant aux Pays-Bas.

Demandé le 21 février 1941, à 14^h 50^m, à Paris.

Délivré le 5 décembre 1941. — Publié le 5 mars 1942.

Dans l'hydrogénation de l'oxyde de carbone en vue de produire des hydrocarbures il est connu d'activer au moyen de composés du calcium et de l'oxygène les catalyseurs au fer ou mixtes à base de fer. Pour cela et jusqu'à ce jour on n'a ajouté que de minimes quantités de composés calciques, et l'on a préparé les compositions catalytiques principalement par mélange ou par fusion conjointe des substances élémentaires. Par exemple, on n'a ajouté jusqu'à ce jour qu'environ 0,5 % d'oxyde de calcium par rapport au poids du Fe. Le cas échéant on a également adjoint d'autres métaux ou leurs composés, comme par exemple le cuivre. Les proportions centésimales indiquées pour les catalyseurs dans la présente description seront toujours des proportions en poids.

La durée utile de tels catalyseurs au fer activés au moyen de composés du calcium et de l'oxygène était si brève qu'on ne pouvait pas en faire un usage industriel. A la différence des données antérieures de la littérature technique relatives au médiocre avenir de tels catalyseurs et contrairement à toute attente on a trouvé qu'on peut obtenir une activité remarquable et une longue durée d'existence lorsque, au lieu de mélanger mécaniquement les constituants les uns avec les autres ou de les fondre ensemble on les

obtient par précipitation en commun à partir de solutions salines appropriées et on choisit les rapports quantitatifs de manière que les catalyseurs au fer finalement obtenus renferment 5 % au moins de calcium sous forme de composés oxygénés (par rapport au Fe). Cette adjonction de composés au calcium et de l'oxygène n'a guère de limite supérieure, car même à partir de mélanges renfermant de l'oxyde de fer et de l'oxyde de calcium en proportions égales on obtient des catalyseurs qui donnent de bons résultats à la synthèse.

Pour la préparation des catalyseurs au fer et à l'oxyde de calcium suivant l'invention il ne faut pas que la précipitation s'effectue n'importe comment. Par exemple, on ne peut pas produire ces catalyseurs par précipitation au moyen d'un carbonate alcalin comme c'est possible pour les catalyseurs au cobalt ordinaires. Il y a intérêt au contraire à partir de solutions convenables de nitrates ou de chlorure et à effectuer la précipitation à l'aide d'hydroxydes alcalins, notamment d'une solution aqueuse de potasse caustique. Pour cela on opérera généralement à chaud. On lavera le mélange d'hydroxydes métalliques précipité, on le desséchera et on le soumettra à un façonnage convenable. Régulièrement, on ne dépassera

Prix du fascicule : 10 francs.

alors pas une température de 350° C. On peut utiliser les catalyseurs tels qu'on les a obtenus, auquel cas il se produit dans les premiers temps du passage du gaz de synthèse une transformation du catalyseur à son état véritablement actif, on bien on peut procéder d'abord à une réduction au moyen d'hydrogène. Au lieu de celui-ci on peut aussi employer des gaz en contenant, par exemple des gaz de synthèse riches en hydrogène.

Dans la préparation des catalyseurs suivant l'invention il y a intérêt à les imprégner vers la fin du lavage au moyen d'une solution aqueuse d'un hydroxyde alcalin. D'ailleurs, on a trouvé qu'il est avantageux, afin d'abréger la période de formation au cours de laquelle le catalyseur passe à sa forme proprement active, d'adjoindre à ce dernier et en faibles proportions du nickel, du cobalt ou du cuivre ou leurs composés réductibles. Ces proportions peuvent être, suivant l'invention, de l'ordre de 1 à 8 %, utilement de 2 à 5 % de métal par rapport au fer.

La synthèse peut s'effectuer aux températures habituelles comprises entre 150 et 400° C., notamment au-dessous de 300° C., et cela sous pression soit normale, soit élevée. A part le gaz à l'eau on envisagera comme gaz de synthèse des mélanges gazeux où le rapport CO : H est d'environ 2 : 1 à 1 : 3. Les résultats optima s'obtiennent ordinairement avec un rapport CO : H de 1 : 1,2 à 1 : 1,5.

Les exemples ci-après mettront en évidence les propriétés remarquablement bonnes des catalyseurs au fer préparés et composés suivant l'invention dans des synthèses aussi bien sous la pression normale que sous des pressions moyennes.

Pour qu'on puisse apprécier à sa juste valeur cette sensible amélioration des résultats on décrira d'abord deux essais de synthèse effectués au moyen des catalyseurs au fer antérieurement usités, c'est-à-dire précipités mais non activés.

Dans les « Gesammelten Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle », vol. 10 (1932), à la page 389, Fischer et Tropsch décrivent un catalyseur contenant de l'oxyde de fer et de l'oxyde de cuivre à raison de quatre

parties de Fe pour une de Cu et qui était activé au moyen de 0,5 % de CaCO₃. Pour la préparation de ce catalyseur le carbonate de calcium mis en œuvre était ajouté à sec auxdits oxydes métalliques. Quant au catalyseur proprement dit, on l'utilisait à l'état pulvérulent et sous la pression normale pour la transformation du gaz à l'eau. La contraction maximum obtenue au bout de 21 heures de service était de 10 %, et la contraction après 70 heures de service était de 6 %. Au bout de 996 heures de service le catalyseur était complètement inactif. Le rendement en huile était d'environ 0,64 gr. par mètre cube normal de gaz de synthèse.

Le catalyseur au fer donnant de très mauvais résultats a été de beaucoup surpassé, comme on l'a trouvé, par un catalyseur précipité sans aucune adjonction de substances activantes à partir d'une solution de nitrates au moyen d'un hydroxyde alcalin. Dans la transformation sans pression du gaz à l'eau à une température de 245° C. il a atteint au bout de 534 heures de service une contraction maximum de 17 % qui était tombée à 5 % après 726 heures de service. Le rendement en huile était de 21 cm³ par mètre cube normal de gaz à l'eau.

Comparativement à ces deux catalyseurs pour l'hydrogénation du monoxyde de carbone on a pu obtenir, au moyen de catalyseurs préparés suivant la présente invention, renfermant d'une part des quantités suffisantes de composés de calcium et de l'oxygène et obtenus d'autre part par précipitation au moyen d'un hydroxyde alcalin, les résultats suivants :

Exemple 1. — On a utilisé pour transformer du gaz à l'eau sous la pression normale et à une température de 245° C. un catalyseur renfermant du fer et du calcium à raison de 100 parties de Fe pour 10 parties de Ca et préparé à partir de solutions salines appropriées par précipitation au moyen d'un hydroxyde alcalin. Le taux d'alimentation étant de 4 litres de gaz par heure et pour 40 cm³ de volume de catalyseur, ce dernier a atteint une contraction maximum de 35 % en volume, et un rendement maximum de 42 cm³ d'huile par mètre cube de gaz à l'eau. Après 796 heures de service, la contraction était encore de 31 % en volume et n'est tom-

béc qu'au bout de 1468 heures de service à 26 % en volume.

Exemple 2. — Pour l'hydrogénation de l'oxyde de carbone on a utilisé dans les conditions indiquées à l'exemple 1 un catalyseur mixte à base de fer obtenu par précipitation à chaud à partir d'une solution aqueuse de nitrates au moyen d'une solution aqueuse de soude caustique et contenant pour 70 parties de Fe, 30 parties de Ca. Ce catalyseur a atteint une contraction maximum de 35 % et un rendement d'huile maximum de 28 cm³ par mètre cube de gaz à l'eau. Après 804 heures de service on constatait encore une contraction de 20 %.

Exemple 3. — Dans les mêmes conditions opératoires que celles indiquées à l'exemple 1 on a employé pour transformer du gaz à l'eau un catalyseur contenant 50 parties de Fe pour 50 parties de Ca. Les valeurs maxima atteintes ont été de 31 % en volume pour la contraction et de 35 cm³ par mètre cube de gaz à l'eau pour le rendement en huile. Après 852 heures de service on pouvait encore constater une contraction de 21 % en volume.

Exemple 4. — Pour transformer du gaz à l'eau on a utilisé, toujours sous la pression normale et dans les conditions précédemment indiquées, un catalyseur précipité renfermant, pour 100 parties de Fe, 25 parties de Ca et 25 parties de Mn. Lors de la synthèse on a atteint une contraction maximum de 30 % en volume et un rendement en huile atteignant 45 cm³ par mètre cube de gaz à l'eau. Après 898 heures de service la concentration était encore de 28 %.

Exemple 5. — Tandis que les indications précédentes ont uniquement pour objet la synthèse sous la pression normale, les exemples d'exécution ci-après montrent l'action des catalyseurs au fer activés préparés suivant l'invention dans le cadre de la synthèse sous pression.

On a utilisé un catalyseur préparé par précipitation de la manière décrite précédemment et constitué par un mélange comprenant 90 parties de Fe pour 10 parties de Ca. On a mis ce catalyseur en service à une température de 270° C. et sans application de pression avec du gaz à l'eau pour porter la pression au régime de synthèse de 10

atmosphères lorsque fut atteinte une contraction de 25 %. Comme matière première on utilisait du gaz à l'eau qu'on faisait passer sur le catalyseur sans le conduire en cycle fermé. Y compris les gazols formés on a recueilli par mètre cube 80 à 100 grammes de produits de synthèse. La proportion de gazols était en poids de 30 à 50 % des produits de synthèse. Les produits liquides contenaient en poids 50 % d'essence, 20 % d'huile Diesel et 30 % de paraffine.

On peut également mettre le catalyseur en service avec non pas du gaz à l'eau mais un gaz riche en hydrogène, comme par exemple du gaz de synthèse dosé de 1 : 2. Enfin, au lieu de mettre les catalyseurs en service sous la pression ordinaire sous forme du composé tel qu'on l'obtient par précipitation au moyen de soude caustique, on peut aussi les réduire partiellement par traitement au moyen d'hydrogène et les mettre ensuite directement en service sous pression élevée.

Exemple 6. — On a mis en service avec du gaz à l'eau à une température de 236° C. et sans application de pression un catalyseur préparé suivant l'invention et contenant, pour 100 parties de Fe, 33 parties de Ca, puis sous une pression de synthèse de 20 atmosphères lorsque la contraction eut atteint 30 %. Les gaz non transformés étaient alors réincorporés en cycle fermé dans le rapport de 2,5:1 au gaz frais. On a pu atteindre une contraction de 60 à 65 % et un taux de transformation de l'oxyde de carbone de 75 à 80 %. Le rendement a été de 130 grammes de produits de synthèse par mètre cube de gaz utile. Les hydrocarbures liquides recueillis contenaient en poids 60 % d'essence, 20 % d'huile Diesel et 20 % de paraffine.

Exemple 7. — On a mis en service avec du gaz à l'eau à une température de 270° C. sans application de pression un catalyseur précipité renfermant 50 parties de Ca pour 50 parties de Fe et, une contraction de 25 % ayant été atteinte, on a porté la pression au régime de synthèse de 10 atmosphères. On faisait passer le gaz de synthèse sur le catalyseur en même temps que du gaz de retour dans le rapport de 1:8 à 1:9. Le rendement en produits de synthèse obtenu a été de 120 grammes par mètre cube de gaz utile.

Les produits liquides contenaient en poids 70 % d'une excellente essence elle-même composée en poids pour 70 % d'hydrocarbures oléfiniques et présentant un indice d'octane (CFR) de 69. Par adjonction de plomb-tétraéthyle, on a pu obtenir un indice d'octane de 81.

La moitié environ des produits de synthèse obtenus au total était constituée par du gazol renfermant en poids 20 à 30 % de propylène.

Exemple 8. — Par précipitation de solutions salines convenables au moyen d'un hydroxyde alcalin on a préparé un catalyseur contenant, pour 100 parties de Fe, 33 parties de Ca et 5 parties de Cu. On l'a mis en service avec du gaz à l'eau à une température de 245° C. et sans pression puis, une contraction de 32 % ayant été atteinte, on a porté la pression au régime de synthèse de 20 atmosphères. Le gaz de synthèse n'était utilisé qu'en un seul passage. Après environ 200 heures on obtenait déjà des produits liquides composés pour moitié environ, en fait pour 49,6 % en poids d'hydrocarbures paraffiniques bouillant aux températures supérieures à 320° C.

D'après les valeurs numériques des exemples d'exécution décrits, on voit que les catalyseurs au fer suivant la présente invention conviennent remarquablement pour la production aussi bien d'excellentes essences (voir l'exemple 7) que de fortes proportions de paraffine à point de fusion élevé. Sous ce rapport ils constituent un perfectionnement très utile techniquement et économiquement de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone, perfectionnement qui est surprenant et qu'on ne considérerait pas jusqu'à ce jour comme réalisable même approximativement.

Exemple de préparation d'un catalyseur. — Eu égard à l'importance que présente la préparation pour l'efficacité des catalyseurs au fer suivant l'invention on va décrire un exemple détaillé des conditions de préparation utilisées, bien que l'invention ne se limite pas à cet exemple.

Disoudre 25 gr. de Fe sous forme de Fe (NO³)₃ · 9 H₂O et 10 gr. de Ca sous forme de Ca(NO³)₂ dans 600 gr. d'eau et porter la solution à l'ébullition. Dans cette solution bouillante introduire à chaud (50° C. au

moins) 425 cm³ d'une solution aqueuse à 40 % de soude caustique (densité 1,438). Après une brève agitation recueillir le précipité par filtrage et le laver à deux reprises sur le filtre au moyen chaque fois de 350 cm³ d'eau chaude (80 à 90° C.) jusqu'à ce que la teneur en NO³ soit tombée au-dessous de 1,5 %. Dessécher le mélange d'hydroxydes métalliques ainsi lavé et le soumettre à un façonnage convenable.

En ce qui concerne les adjuvants et supports il y a lieu de donner les détails suivants :

a. Adjuvants Ni, Co ou Cu. — Afin d'abréger le délai nécessaire pour l'activation du catalyseur on peut incorporer aux compositions catalytiques, ainsi qu'on l'a déjà indiqué, environ 1 à 8 % ou, mieux, 2 à 5 % en poids de Ni, Co ou Cu. Les indications numériques ci-après (synthèse sans pression, gaz à l'eau, 245° C.) font ressortir le démarrage plus rapide ainsi réalisé du catalyseur non réduit.

Catalyseur : 100 Fe, 33 Ca, sans adjuvant ;
20 % de contraction après environ 112 heures de service.

Catalyseur : 100 Fe, 33 Ca, 5 Ni ;
20 % de contraction après environ 68 heures de service.

Catalyseur : 100 Fe, 33 Ca, 5 Cu ;
20 % de contraction après environ 16 heures de service.

A ce propos on a observé que pour une adjonction de Ni il se forme des paraffines plus volatiles mais d'un blanc pur tandis que pour une adjonction de Cu les paraffines bouillent à des températures plus élevées mais sont légèrement teintées de jaune.

b. Imprégnation au moyen d'hydroxydes alcalins. — Une imprégnation subséquente des catalyseurs précipités et lavés au moyen d'une solution aqueuse d'hydroxyde alcalin permet d'obtenir une activité sensiblement meilleure, comme le montre la comparaison suivante.

On a mis en service l'un avec l'autre sans imprégnation deux catalyseurs contenant 33 parties de Ca pour 100 parties de Fe. Pour le catalyseur non imprégné la contraction n'a atteint 22 % qu'après 398 heures de service tandis que 206 heures ont suffi pour le catalyseur imprégné.

Pour effectuer l'imprégnation au moyen de l'hydroxyde alcalin on peut d'abord laver à fond la composition précipitée puis l'imprégner au moyen de la solution d'alcali caustique. Mais pour aller plus vite et économiser l'eau de lavage on peut également effectuer la dernière partie du lavage, par exemple la seconde moitié, au moyen non pas d'eau mais d'une solution aqueuse faible, par exemple au vingtième normale, de soude ou de potasse caustique.

c. Supports. — Les catalyseurs au fer préparés suivant l'invention peuvent également s'utiliser rapportés sur des supports quelconques, par exemple de la terre d'infusoires, de la poudre de dolomite, du CaO ou du MgO finement pulvérisé, de la pierre ponce en poudre, de la poudre d'argile, etc. Pour commencer on réduit ces catalyseurs au moyen d'hydrogène, par exemple à une température de 245° C., à raison de 10 litres de H² pour 40 cm³ de catalyseur et par heure, et cela durant 30 heures. Dans la synthèse sans pression on a obtenu par exemple les résultats suivants en 150 heures de service.

Avec un catalyseur contenant, pour 100 parties de Fe, 30 parties de Ca et 2 parties de Cu, environ 40 parties de terre d'infusoires, on a pu atteindre une contraction de 33 % et un rendement en huile de 37 cm³ par mètre cube de gaz à l'eau.

Facilité du filtrage lors de la préparation. — Il est connu que les précipités d'hydroxydes de métaux lourds se prêtent mal au filtrage et au lavage. Or on a trouvé que tous les précipités de fer renfermant suivant l'invention des quantités suffisantes de calcium sont bien plus vite recueillis par filtrage et lavés que les précipités de fer exempts de calcium ou contenant d'autres adjuvants actifs. Ces différences se manifestent déjà au laboratoire où l'on opère sur de petites quantités, mais deviennent particulièrement évidentes lorsqu'on opère sur des quantités industrielles, alors que certains précipités de fer s'étaient révélés comme presque réfractaires au filtrage.

RÉSUMÉ :

1° Procédé pour produire des hydrocarbures par hydrogénation de l'oxyde de carbone en présence de catalyseurs au fer, consistant à employer des catalyseurs renfermant au moins 5 % de calcium sous forme de composés oxygénés par rapport au poids du fer et obtenus par précipitation à partir de mélanges de solutions de sels de fer et de solutions de sels calciques au moyen d'hydroxydes alcalins.

2° Les catalyseurs sont précipités sur des supports en grains fins, notamment sur de la terre d'infusoires, de l'oxyde de calcium, de l'oxyde de magnésium ou de la diatomite, les substances employées comme supports étant incorporées dans les solutions mises en œuvre soit avant, soit pendant, soit après la précipitation.

3° Les précipités métalliques servant à la préparation du catalyseur et complètement ou partiellement lavés sont imprégnés à l'état humide au moyen de solutions d'hydroxydes alcalins.

4° Les catalyseurs contiennent de faibles quantités, utilement 2 à 5 % en poids, de nickel, de cobalt ou de cuivre, ou de mélanges de ces métaux par rapport au poids du fer.

5° A titre de produits industriels nouveaux, les hydrocarbures obtenus par le procédé ci-dessus défini.

6° Catalyseurs au fer hautement actifs pour la mise en œuvre dudit procédé, caractérisés en ce qu'ils renferment au moins 5 % de calcium sous forme de composés oxygénés et sont préparés par précipitation au moyen d'alcalis caustiques à partir de mélanges de solutions de sels de fer et de solutions de sels calciques.

Société dite : N. V. INTERNATIONALE
KOOLWATERSTOFFEN
SYNTHESE MAATSCHAPPIJ (INTERNATIONAL
HYDROCARBON SYNTHESIS COMPANY).

Par procuration :
Blérar.