

MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE ET DU TRAVAIL.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 8.



n° 871.536

Catalyseur.

Société dite : METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 16 avril 1941, à 14^h 52^m, à Paris.

Délivré le 19 janvier 1942. — Publié le 29 avril 1942.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 8 novembre 1938. — Déclaration du déposant.)

La présente invention a pour objet un catalyseur dit au fer destiné à l'hydrogénation de l'oxyde de carbone au moyen d'hydrogène avec formation d'intéressants hydrocarbures des séries oléfinique et paraffinique pouvant d'ailleurs contenir aussi divers composés organiques oxygénés.

Dans les catalyseurs au fer connus le fer existe sous forme tantôt métallique, tantôt oxydique mais le plus souvent sous les deux. Le catalyseur peut contenir également d'autres métaux et composés métalliques tels que le cuivre, l'oxyde d'aluminium, des alcalis, particulièrement des composés potassiques, ainsi que des compositions de support.

Il est connu de transformer à des températures variant de 150 à 400° C. et sous pression normale ou élevée (par exemple de 5, 10 ou 20 atm. ou plus) des mélanges gazeux contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène en hydrocarbures (par exemple essence, huile et paraffine) et aussi, le cas échéant, des composés organiques oxygénés en employant pour cela des catalyseurs au fer. A cet effet on emploie utilement des catalyseurs sous forme granulée et dans des fours comportant des éléments réfrigérants placés fort près les uns des autres (par exemple à des distances de 7 à 15 mm.), l'eau ou autre liquide sous pression bouillant dans les éléments réfrigérants jouant alors

le rôle d'agent de réfrigération, de manière que les températures demeurent aussi constantes que possible. Il est d'autre part connu d'effectuer la synthèse en une seule ou en plusieurs étapes. On peut également faire passer les gaz de réaction en cycle fermé sur ou à travers le catalyseur. La proportion CO : H₂ dans le gaz mis en contact avec le catalyseur peut être variable, par exemple comprise entre 1 : 2 et 2 : 1. Les gaz peuvent contenir des constituants inertes, par exemple de l'azote, du méthane, de l'anhydride carbonique et autres gaz et, suivant les conditions de pression et de température, la proportion de ces constituants inertes dans les gaz mis en contact avec le catalyseur peut varier de 5 à 90 %.

On prépare les catalyseurs au fer utilisés pour la synthèse à partir de composés du fer, comme le nitrate, l'oxalate, le chlorure et autres sels de fer, par précipitation à partir de solutions au moyen d'alcalis ou par calcination décomposante de ces composés solides ou fondus. Si des alcalis, notamment du carbonate de potassium, de petites quantités d'autres métaux ou composés métalliques, par exemple de cuivre, de composés métalliques difficilement réductibles et notamment oxydiques, par exemple d'oxyde d'aluminium, de terres rares, d'oxyde de chrome, etc. doivent entrer isolément ou par

Prix du fascicule : 10 francs.

deux ou à plusieurs dans la composition du catalyseur, on les incorpore à ce dernier avant, pendant ou après la précipitation ou la décomposition thermique, par exemple 5 par mélange, délayage, malaxage, auquel cas on les utilise notamment sous forme de solutions salines convenables ou à l'état solide. A ce catalyseur et par la même voie on peut aussi incorporer de la terre d'infusoires, du 10 charbon actif ou d'autres substances de support. Ainsi préparé, le catalyseur est utilement amené à la forme granulée, desséché et entassé dans le four de catalyse, auparavant ou dans le four même on effectue utilement 15 en outre une réduction au moyen d'hydrogène ou de gaz en contenant, par exemple à des températures d'environ 200 à 350° C.

Enfin, on a également préparé des catalyseurs au fer en partant de tournures de 20 fer ou d'oxyde de fer fondu, de battitures, etc. Ces catalyseurs n'ont toutefois qu'une minime efficacité. Ils exigent de hautes températures de réaction et notamment des pressions élevées si l'on tient à recueillir 25 par mètre cube normal de CO + H₂ dans le gaz à synthèse des rendements supérieurs à 100 gr. de produits liquides (essence, huile et paraffine). C'est pourquoi ils n'ont encore pas pu s'imposer dans la technique. 30 D'autre part, les catalyseurs connus obtenus par précipitation ou par décomposition sont presque aussi coûteux sinon plus que les catalyseurs au cobalt qu'on emploie dans la technique en grand pour la seule synthèse de 35 l'essence à partir de gaz contenant du CO et du H₂ (synthèse de Fischer), car en service continu ce ne sont pas tant l'achat initial des métaux mais les dépenses de régénération des catalyseurs épuisés (redissolution, 40 nouvelle précipitation, etc.) qui constituent les frais principaux.

Or on a trouvé qu'on peut aboutir à des catalyseurs au fer particulièrement intéressants en partant de ferrites et notamment de 45 ferrites alcalins. On prépare, ces ferrites de préférence en chauffant des oxydes, hydroxydes ou carbonates de fer avec des alcalis, par exemple de la soude ou de la potasse caustique, à des températures élevées, par exemple 50 de 500 à 1.000° C. ou plus. On partira par exemple de minerais oxydiques de fer, comme le fer oligiste, le fer brun, la mi-

nette, le fer spathique (sidérite) ou la limonite. Il n'est pas nécessaire que la formation de ferrites soit poussée à 100 %, car il 55 suffit aussi qu'une partie seulement du fer oxydique soit transformée en ferrites lors de la calcination. Pour la préparation des catalyseurs on modifie ensuite chimiquement les ferrites, par exemple les ferrites alcalins, 60 notamment en les hydrolysant au moyen d'eau ou de liquides aqueux, auquel cas il se forme une boue à grande surface d'hydroxyde de fer dont on peut poursuivre le traitement de manière connue, par exemple 65 par dessiccation, granulation, réduction, etc.

Il est avantageux de combiner la préparation du catalyseur avec des opérations au cours desquelles des ferrites se trouvent en tout état de cause formés. Par exemple, lors 70 de la décomposition de la bauxite par chauffage avec du carbonate de sodium dans l'industrie de l'aluminium, les composés du fer présents comme impuretés dans la bauxite, tels que des oxydes du fer, etc., forment des 75 ferrites alcalins. Lors de la lixiviation subséquente du produit de décomposition il demeure comme résidu une boue chargée d'hydroxyde de fer et dont on a trouvé qu'elle convient remarquablement comme 80 matière première pour la préparation de catalyseurs au fer suivant l'invention. A partir de cette boue on peut préparer des compositions catalytiques si peu coûteuses qu'au lieu de les régénérer lorsqu'elles sont 85 épuisées on peut les jeter ou les vendre en vue d'autres utilisations, par exemple dans la production métallurgique du fer.

La possibilité d'utiliser suivant l'invention ces sous-produits impurs est surprenante 90 si l'on considère ce fait d'expérience que, dans la préparation des catalyseurs, il faut veiller à ce que les matières premières mises en œuvre soient extrêmement pures. On sait que la présence de 95 quantités mêmes minimales de substances étrangères peut nuire fortement à l'activité et modifier de façon indésirable la nature des produits de la synthèse. D'après le niveau antérieur des connaissances le technicien 100 ne pouvait pas prévoir que les impuretés que le catalyseur suivant l'invention peut renfermer en proportions variables, loin de nuire dans l'hydrogénation de l'oxyde de

carbone à l'activité du catalyseur ainsi préparé, auraient même souvent sur elle une influence favorable.

Pour préparer le catalyseur suivant l'invention on peut procéder de diverses manières. On peut déjà utiliser comme catalyseur au fer la composition brute hydrolysée préparée à partir de ferrite alcalin (par exemple la boue d'hydroxyde de fer qui demeure à la suite de la décomposition de la bauxite et qu'on trouve dans le commerce sous des appellations telles que « Composition Lauta », « Composition Lux », etc.). Il est toutefois avantageux d'imprégner la masse d'oxyde de fer au moyen de plusieurs centièmes de carbonate de potassium ou de sodium, de soude ou de potasse caustique ou d'autres alcalis, par exemple de carbonate de rubidium, pour le cas où elle ne contiendrait pas déjà, par exemple à l'état adsorbé, des alcalis à la dose indiquée. Pour la préparation de cette forme la plus simple du catalyseur suivant l'invention on peut employer la même technique que pour celle de la composition connue destinée à parfaire l'épuration, c'est-à-dire à éliminer le soufre organique, de gaz à synthèse bruts à des températures comprises entre 150 et 400° C. Cette composition épurative, qu'on prépare maintenant sur une grande échelle par imprégnation de la composition dite « Lux » au moyen de 30 à 40 % de carbonate de sodium, dessiccation et granulation, peut s'employer directement suivant l'invention comme catalyseur au fer lorsqu'on la met en service dans les fours connus destinés à la synthèse de l'essence.

Le fait que la même composition qu'on emploie maintenant généralement pour parfaire à chaud l'épuration des gaz primitifs mis en œuvre dans la synthèse de Fischer devait prendre elle-même rang de catalyseur de synthèse se comportant même mieux que les catalyseurs au cobalt déjà connus pour cette synthèse de Fischer à condition de placer ces compositions non pas dans de vastes récipients dépourvus de dispositifs pour éliminer la chaleur mais dans des fours de catalyse connus en eux-mêmes, comportant des éléments de réfrigération étroitement voisins (écartés par exemple de 7 à 16 mm. les uns des autres) et fonctionnant dans des

conditions de température, de pression et de débit gazeux appropriées à la synthèse et connus en elles-mêmes doit être considéré comme l'une des plus grandes surprises du technicien des synthèses.

On obtient un catalyseur sensiblement amélioré en incorporant à la masse d'hydroxyde de fer suivant l'invention du cuivre en quantités appropriées et en en faisant une pâte avec des solutions de silicates alcalins, par exemple de silicate de potassium, avant de la façonner. L'incorporation du cuivre s'effectuera utilement par imprégnation de la masse d'hydroxyde de fer au moyen d'une solution aqueuse d'acétate ou de nitrate de cuivre. On pétrit ensuite la masse, utilement, avec une solution de silicate de potassium, de manière que la proportion de silicate anhydre soit d'environ 5 à 100 parties (par exemple 20 parties en poids) pour 100 parties en poids d'hydrate de fer. On refoude ensuite la composition pâteuse à travers des filières ou on la façonne d'une autre manière, on la dessèche à une température d'environ 100° C. et, telle quelle ou après réduction connue en soi au moyen d'hydrogène ou de gaz en contenant, on peut la mettre en service dans les fours de synthèse.

On a également trouvé qu'on peut améliorer encore sensiblement l'activité du catalyseur si, le cas échéant, avant les avoir imprégnées d'autres métaux, on épuise les masses d'hydroxydes de fer obtenues suivant l'invention au moyen d'acides dilués de façon telle que celles-ci n'en extraient plus de quantités notables de fer. A ce traitement par un acide on annexera utilement un lavage à l'eau et une imprégnation au moyen d'alcalis et, s'il y a lieu, de silicates alcalins ou autres substances connues comme adjuvants pour catalyseurs au fer agissant sur leur activité, par exemple de composés cupriques, de terres rares ou leurs composés, ou d'autres composés métalliques oxydiques difficilement réductibles, etc. Aux catalyseurs suivant l'invention on peut aussi ajouter de telles substances lorsqu'ils sont préparés autrement qu'on ne vient de le dire.

On peut améliorer de façon encore plus marquée la qualité du catalyseur en soumettant la masse d'hydroxyde de fer suivant

l'invention à un traitement consistant à faire bouillir les matières premières durant plusieurs heures avec des alcalis, notamment des alcalis caustiques, par exemple de la potasse caustique, à une température de 150° C. ou plus, ou encore à les fondre avec des alcalis à des températures inférieures à 500° C. A partir de ces masses on peut ainsi préparer des catalyseurs qui peuvent être supérieurs aux meilleurs catalyseurs au fer antérieurement connus et préparés par des procédés bien plus coûteux. Il est maintes fois expédient de combiner les deux traitements complémentaires acide et alcalin des masses d'hydroxyde de fer, auquel cas ce sera de préférence le traitement acide, puis le traitement alcalin qu'on effectuera.

Au catalyseur suivant l'invention on peut aussi, au cours de sa préparation, incorporer des compositions de support, comme par exemple du charbon actif ou de la terre d'infusaires. De la boue d'hydroxyde de fer préparée à partir du ferrite et décomposée par traitement complémentaire au moyen d'un alcali on fera utilement, avec de la terre d'infusaires et une solution aqueuse de verre soluble (solution d'un silicate alcalin), une pâte épaisse que par refoulement par exemple à travers des filières on convertira en fils ou produits de façonnage analogues. On dessèche ensuite ces derniers par exemple à une température d'environ 100° C. et on les amène à la grosseur de grain convenable pour les catalyseurs. Au surplus, on peut également traiter ces catalyseurs suivant l'invention et les utiliser ainsi qu'il a été dit en détail dans ce qui précède. Comme substance de support on peut également employer le gel de silice, utilement sous la forme qu'on obtient en l'engendrant dans la masse par adjonction d'acide aux matières premières du catalyseur additionnées de verre soluble. Après cela et si c'est nécessaire on lave le catalyseur et on le rend de manière connue prêt à l'emploi.

Comme par le passé on peut épurer préalablement les gaz à synthèse introduits dans le four de catalyse, c'est-à-dire les débarrasser du H₂S, des résinigènes et du soufre organique. Cependant, on peut obtenir des résultats intéressants en employant des gaz moins bien épurés de leur soufre organique

et le cas échéant de restants d'hydrogène sulfuré.

Exemple 1. — Dans un récipient simplement pourvu d'un fond perforé et d'une contenance de 1 m³ entasser 1 m³ de la composition qu'on emploie pour parfaire à chaud l'épuration (élimination du soufre organique) de mélanges préépurés d'oxyde de carbone et d'hydrogène dans la synthèse de Fischer. Cette composition est constituée par de la composition dite « Lux » contenant 30 % de Na₂CO₃. Une composition épurative neuve exige une température de réaction d'environ 200 à 250° C. pour débarrasser le gaz des composés organiques du soufre. Le débit de gaz à synthèse utilement déjà débarrassé du H₂S et des résinigènes sera maintenu à 360 m³ normaux par heure. Avant son introduction dans la composition catalytique le gaz sera porté à la température de réaction. La composition du gaz à la sortie du récipient épurateur est pratiquement la même que celle du gaz introduit. On sait qu'il ne se forme alors pas d'hydrocarbures supérieurs.

Si l'on amène la composition épurative, dont la température de fonctionnement optimum est de 200 à 250° C., à agir à une température supérieure, par exemple de 320° C., on observe qu'il se dépose du carbone et que de petites traces de résinigènes apparaissent. C'est pourquoi en service réel on se garde soigneusement de cet état de choses éminemment indésirable qui se traduit bientôt par une cessation complète de l'épuration.

Si l'on introduit la même quantité de composition épurative, utilement après l'avoir réduite durant 1/2 heure à une température de 350° C. au moyen de 2.000 m³ normaux d'hydrogène, dans un four de catalyse tel qu'on en utilise par exemple pour la synthèse suivant Fischer-Tropsch sous la pression atmosphérique, et si l'on maintient la température de réaction à 300° C. pour un taux d'alimentation en gaz de 360 m³ normaux par heure (rapport CO : H₂ = 1 : 2 dans le gaz introduit, teneur en inerte : 10 %), il se produit une réaction partielle de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, et l'on obtient déjà un certain rendement en essence, huile et paraffine. Le gaz se trouve

alors fortement enrichi en hydrogène à la sortie. Si l'on fait passer à travers le même four de catalyseur, à une température de 310° C. et à raison de 75 m³ normaux par heure, un gaz contenant pour 1 partie en volume d'hydrogène 2 parties en volume de CO, on obtient par mètre cube de gaz exempt d'inertes 18 gr. d'essence, huile et paraffine. Si l'on abaisse le taux d'alimentation à 10 m³ par heure, la température demeurant la même, le rendement s'élève à 105 gr. par m³ de gaz exempt d'inertes. La réduction par l'hydrogène dont il a été question au début n'est pas, suivant l'invention, absolument nécessaire; elle facilite simplement l'entrée en activité du catalyseur et améliore le rendement.

Exemple 2. — L'appareil d'épuration complémentaire suivant l'exemple 1 fonctionne sous une pression de 20 atm. et le taux d'alimentation en gaz est de 2.500 m³ normaux pour une température de 230° C. Si l'on abaisse le taux d'alimentation à 360 m³ on peut abaisser à 190 ou 200° C. la température de réaction. Dans les deux cas la désulfuration du gaz est suffisante.

Si de nouveau, après réduction (comme suivant l'exemple 1), on introduit la même composition d'épuration complémentaire dans un four à catalyseur d'une contenance de 1 m³ muni, en vue d'éliminer la chaleur, d'éléments réfrigérants-étroitement voisins et maintenus à une température constante et si l'on opère sous une pression de 10 atm. avec un taux d'alimentation en gaz de 100 m³ normaux par heure (composition du gaz : 60 % de CO, 30 % d'hydrogène, 10 % d'inertes) et à une température de 275° C., on obtient un rendement de 115 gr. d'essence, huile et paraffine par mètre cube normal de gaz primitif exempt d'inertes. La durée utile de la composition catalytique est en ce cas de plusieurs mois. Entre temps il est nécessaire de porter progressivement à 310° C. la température de réaction. Après épuisement, au lieu de traiter à nouveau la composition, on la vend en vue par exemple de sa transformation métallurgique en fer. A la rigueur, on peut au préalable recueillir l'alcali par lixiviation et éliminer par combustion ou par évaporation la substance

organique présente dans le catalyseur épuisé.

Exemple 3. — Imprégner une composition dite « Lauta » renfermant :

86 % de Fe (OH)₂;

8 % de TiO₂;

3 % de SiO₂;

3 % de Al₂O₃.

au moyen de suffisamment de solution aqueuse de nitrate de cuivre pour que la composition contienne 5 % de cuivre par rapport au fer y présent. Malaxer ensuite la composition avec suffisamment d'une solution aqueuse à 25 % de silicate de potassium pour qu'elle renferme 30 parties en poids de ce dernier pour 100 parties en poids de fer. Refouler la composition pâteuse à travers une filière, la dessécher à une température de 100 à 120° C. et la traiter ensuite complémentirement au moyen de vapeur d'eau à une température de 300° C. De la composition catalytique ainsi préparée garnir un four à catalyseur tel qu'il est décrit à l'exemple 2 mais cette fois stable à la pression et la balayer sous une pression de 20 atm. au moyen de 100 m³ normaux de gaz à l'eau épuré. La température de réaction sera de 65° C. Ayant éliminé du gaz issu du four à catalyseur l'eau de réaction et une partie des produits formés d'ailleurs, le réintroduire en cycle fermé à raison de 250 m³ normaux par heure, le four à catalyseur recevant alors un mélange de gaz de retour et de gaz neuf contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène à peu près en proportion de 1 : 1,2 et en outre 50 % d'inertes consistant en anhydride carbonique, méthane et azote. Le rendement par mètre cube normal de gaz primitif exempt d'inertes est de 126 gr. d'essence, huile et paraffine, qui se décomposent ainsi :

30 % de paraffine bouillant à plus de 320° C.;

25 % d'huile bouillant entre 200 et 320° C. et

37 % d'essence bouillant au-dessous de 200° C.

Cette essence renferme 70 % d'oléfines et convient remarquablement pour alimenter les moteurs. L'huile, fort riche en oléfines, peut servir comme huile Diesel et comme matière première pour la préparation de détergents sulfonés. Quant à la paraffine, elle

convient éminemment pour la production d'acides gras par oxydation.

Exemple 4. — Avant de traiter au moyen de la solution de nitrate de cuivre la composition « Lanta » de l'exemple 3, la traiter 5 pendant 4 heures à une température de 250° C. au moyen de potasse caustique et d'un peu d'eau. Verser ensuite dans de l'eau le produit fondu, laver au moyen d'eau 10 chaude le précipité boueux isolé de la solution jusqu'à ce que sa teneur en alcali soit de 2 %, puis procéder à l'imprégnation au moyen de nitrate de cuivre et au traitement complémentaire comme suivant l'exemple 3. 15 On peut ainsi et comparativement à l'exemple 3 abaisser la température de réaction à 255° C., le rendement étant alors de 134 gr. d'essence, huile et paraffine, se décomposant comme suit :

20 48 % de paraffine;
24 % d'huile;
28 % d'essence.

RÉSUMÉ :

1° Procédé pour hydrogéner le monoxyde 25 de carbone au moyen d'hydrogène en vue d'obtenir des mélanges d'hydrocarbures, auquel cas des composés organiques oxygénés peuvent également se former, en utilisant des catalyseurs au fer et opérant sous pres- 30 sion normale ou élevée, consistant à utiliser des catalyseurs au fer préparés à partir de ferrites, notamment de ferrites alcalins, ou de substances en contenant, par transformation chimique de tout ou partie de ces fer- 35 rites, utilement par hydrolyse;

2° On emploie des catalyseurs au fer préparés à partir de compositions renfermant de l'hydroxyde de fer qui proviennent, en tant que résidus de la lixiviation de l'alu- 40 mine, de la préparation de cette dernière par décomposition de la bauxite au moyen de carbonate de sodium ou autres alcalis;

3° On emploie le catalyseur au fer sous forme granulée dans des fours à catalyse 45 comportant des éléments réfrigérants étroitement voisins et maintenus à température constante, fours dans lesquels il est disposé en couches minces;

4° Catalyseur pour la mise en œuvre du 50 procédé ci-dessus défini, caractérisé en ce qu'il se compose en totalité ou en partie de

composés d'hydroxyde de fer obtenus par décomposition de ferrites, notamment de ferrites alcalins; 55

5° Le catalyseur renferme des alcalis, comme le carbonate de sodium ou de potassium;

6° Le catalyseur renferme plusieurs centièmes d'alcali, par exemple 30 à 40 % de 60 carbonate de sodium, de carbonate de potassium ou de leurs mélanges;

7° Le catalyseur contient des oxydes métalliques, comme l'oxyde de chrome, l'oxyde d'aluminium, des terres rares ou analogues 65 ou du cuivre ou des composés cupriques, ou encore deux ou plusieurs de ces diverses substances;

8° Le catalyseur renferme un silicate alcalin, notamment du silicate de potassium, 70 ou des mélanges de silicate de potassium et de silicate de sodium, utilement en proportions de 5 à 30 % par rapport au fer y présent;

9° Le catalyseur renferme des substances 75 de support, notamment de la terre d'infusoires;

10° Procédé pour préparer le catalyseur au fer défini aux paragraphes 4 à 9, consistant à traiter au moyen notamment d'eau 80 ou de liquides aqueux des ferrites, en particulier des ferrites alcalins, ou des substances contenant des ferrites et notamment des ferrites alcalins, à dessécher la boue chargée d'hydroxyde de fer ainsi formée et à l'amener 85 à la forme voulue pour son emploi comme catalyseur;

11° Avant de dessécher les compositions chargées d'hydroxyde de fer provenant de la décomposition de ferrites, on les traite au 90 moyen d'acides dilués de manière qu'il n'en soit plus dissous de quantités considérables de fer;

12° Avant de dessécher les compositions provenant de la décomposition de ferrites et 95 le cas échéant après les avoir traitées par un acide suivant le paragraphe 11 on les chauffe avec des solutions alcalines, par exemple une solution aqueuse de potasse caustique, le cas échéant sous pression, ou 100 bien on les traite au moyen d'alcalis fondus, par exemple de potasse caustique, après quoi on élimine par lavage tout ou partie de l'alcali;

13° Avant de dessécher les compositions chargées d'hydroxyde de fer on leur incorpore, par exemple par malaxage, imprégnation ou autrement, tout ou partie des adjuvants mentionnés aux paragraphes 5 à 9 ;

14° Avant de mettre en service le catalyseur définitivement préparé on le réduit au moyen d'hydrogène à une température inférieure à 400° C., par exemple de 250 à 300° C. ;

15° Après avoir réduit le catalyseur on le soumet à un traitement oxydant modéré, par exemple au moyen de vapeur d'eau, à des températures d'environ 300 à 400° C.

Société dite : METALLGESELLSCHAFT
AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

Biserr.