

MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 906.299



Catalyseurs.

Société dite : I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 4 août 1944, à 14^h 25^m, à Paris.

Délivré le 14 mai 1945. — Publié le 28 décembre 1945.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 28 octobre 1939. — Déclaration du déposant qui bénéficie du moratoire pour remplir les formalités exigées par l'article 2 de la loi du 27 janvier 1944.)

Il est connu de faire réagir l'oxyde de carbone avec l'hydrogène en présence de catalyseurs renfermant les métaux du groupe du fer, c'est-à-dire le fer, le cobalt et le nickel, à l'état métallique. Il se produit alors souvent, en particulier lorsqu'on opère sous des pressions élevées, des difficultés par dépôt de carbone, ce qui peut très rapidement aboutir à l'obstruction complète de la couche de catalyseur. Ce dépôt de carbone est en bien des cas imputable à ce que, surtout lorsqu'on emploie de hautes couches de catalyseur, la réaction se produit principalement à l'entrée des gaz dans le catalyseur, si bien qu'en ces régions il peut facilement se produire une accumulation et par conséquent un excès de chaleur aboutissant alors à une formation de carbone. De plus, à cause de ces élévations locales de la température, il est malaisé de gouverner la réaction, de sorte qu'il se produit facilement de regrettables réactions secondaires, comme par exemple le dédoublement de produits déjà formés ou une hydrogénation trop accentuée. Cela abaisse naturellement le rendement et de plus les produits obtenus diffèrent considérablement en bien des cas de ceux qu'on désire.

Or on a trouvé qu'on peut supprimer ces phénomènes désavantageux en munissant

d'un mince revêtement de cuivre, d'argent ou d'or les catalyseurs qui renferment sous forme métallique des métaux du groupe du fer. Pour produire ces minces revêtements on soumet les catalyseurs réduits, c'est-à-dire renfermant le fer, le cobalt ou le nickel, sous forme métallique, durant un court instant à l'action de solutions diluées de sels de cuivre, de l'argent ou de l'or, avantageusement à température aussi peu élevée que possible. Conviennent très bien en particulier des solutions aqueuses au titre de 5 à 10 % de nitrate de cuivre qui contiennent par litre 1 à 2 cm³ d'acide nitrique concentré. Si l'on emploie des solutions trop fortement concentrées ou si l'on opère à une température trop élevée le métal se dépose non pas sous forme d'un revêtement solidement adhérent, mais à l'état plus ou moins spongieux et adhérent mal. A la suite du traitement des catalyseurs au moyen des solutions salines on les lave à l'eau et on les dessèche, après quoi on les traite utilement à nouveau pendant plusieurs heures à température élevée au moyen d'hydrogène.

Grâce aux minces revêtements de cuivre, d'argent ou d'or ainsi obtenus on aboutit à un tout autre effet que lorsque, suivant des procédés connus, lesdits métaux ou leurs

composés sont ajoutés aux catalyseurs dès la préparation de ceux-ci. Dans le cas de ces modes opératoires connus le cuivre, l'argent et l'or est naturellement disséminé dans toute la masse catalytiquement active. La réaction se trouve ainsi orientée dans une tout autre direction; il se produit par exemple, lorsqu'on emploie des catalyseurs constitués uniquement de fer, une formation de composés organiques contenant de l'oxygène plus accentuée que lorsqu'on emploie des catalyseurs qui renferment, en plus de fer, du cuivre disséminé dans la masse tout entière; avec ces derniers ce sont avant tout des hydrocarbures et peu de composés oxygénés qui se forment. Il se produit un effet analogue lorsque, suivant une autre proposition connue, on prépare les catalyseurs en attaquant superficiellement des appareils de fer tout en ajoutant aux agents corrosifs des substances activantes, par exemple des composés du cuivre ou de l'argent. Dans ce cas connus l'adjonction des dites substances oriente donc la réaction dans une autre direction. Mais dans tous ces cas le risque subsiste dans une mesure considérable d'un excès de chaleur aboutissant alors à un dépôt de carbone.

Au contraire une telle action ne se produit pas dans le cas présent. Les minces revêtements de cuivre, d'argent ou d'or ne modifient pas les propriétés caractéristiques des catalyseurs, ou en tout cas ne le font pas de façon considérable; seule leur efficacité est atténuée, de sorte que la réaction ne se déroule plus si vivement et que la formation de noir de fumée est ainsi réprimée. Naturellement, il peut alors arriver que dans des conditions comparables le rendement devienne plus faible que lorsqu'on emploie les catalyseurs non munis des revêtements. Mais cet inconvénient est compensé par l'absence de formation de noir de fumée. Même dans des conditions défavorables, il ne se produit pas de dépôts de carbone, ou ce n'est que de façon inappréciable. Si par exemple on traite un mélange de 33 % d'oxyde de carbone et de 67 % d'hydrogène à une température de 400° C. sous une pression de 100 atm. au moyen d'un catalyseur de fer revêtu de cuivre, il ne se produit aucun dépôt de noir de fumée.

De plus, l'abaissement de l'activité des catalyseurs procure cet avantage qu'on peut opérer à des températures plus élevées, c'est-à-dire avec moins de précautions qu'il n'en fallait déployer jusqu'à ce jour pour ne pas dépasser certaines limites de température.

Dans l'emploi des catalyseurs il n'est plus nécessaire que la couche de catalyseur soit dans toute sa longueur constituée par des catalyseurs revêtus de cuivre, d'argent ou d'or, car il suffit souvent de n'en constituer que la partie de la couche qui entre la première en contact avec les gaz. Si par exemple on opère dans un four tubulaire de 6 mètres de longueur à travers lequel on fait passer de haut en bas un mélange de 21 à 22 % d'oxyde de carbone et de 78 à 79 % d'hydrogène, il suffit d'employer uniquement dans la partie supérieure des tubes, sur une longueur de 1 à 1 m. 20, un catalyseur revêtu de cuivre et pour le surplus le même catalyseur sans revêtement de cuivre, d'argent ou d'or. Il en résulte alors à l'intérieur du four tubulaire des différences de température ne dépassant pas 4 à 8° C., alors que sans l'emploi des catalyseurs revêtus de cuivre, d'argent ou d'or, ce sont des différences de température de 30° C. et plus qui se produisent dans la partie supérieure.

Exemple 1. — Réduire au moyen d'hydrogène à une température de 450° C. un catalyseur de fer préparé par le procédé suivant le brevet n° , puis le revêtir de cuivre superficiellement en l'immergeant dans une solution aqueuse à 2 % de nitrate de cuivre. Après lavage et séchage la surface du catalyseur présente un revêtement de cuivre rouge clair, mat et solide adhérent. Afin de réduire les oxydes qui auraient pu se former nouvellement à l'air traiter à nouveau le catalyseur à la même température pendant quelques heures au moyen d'hydrogène. Sur ce catalyseur faire ensuite passer sous une pression effective de 100 atm. un mélange de 33 % d'oxyde de carbone et de 67 % d'hydrogène à diverses températures atteignant 400° C. Par mètre cube de gaz final on obtient :

(Voir tableau page 3.)

TEMPÉRATURE.	HYDROCARBURES LIQUIDES.	DENSITÉ DES HYDROCARBURES LIQUIDES.	LIQUIDE AQUEUX.	TENEUR EN ALCOOLS DU LIQUIDE AQUEUX.
	cm ³		cm ³	p. 100.
310°	75,5	0,805	100	12,7
350°	162,5	0,763	250	15,0
390°	200,0	0,763	400	20,4
Le même catalyseur, mais non revêtu de cuivre, donne dans les mêmes conditions :				
310°	162,5	0,780	175,0	12,8
350°	262,5	0,758	350,0	13,0
390°	225,0	0,758	300,0	14,0

Après qu'on a interrompu l'essai le catalyseur revêtu de cuivre est pratiquement intact, et simplement imprégné d'hydrocarbures paraffiniques; par contre, le catalyseur non revêtu de cuivre présente un épais dépôt de noir de fumée.

Exemple 2. — Revêtir de cuivre de la même manière que suivant l'exemple 1 le même catalyseur où toutefois le fer est remplacé par du cobalt et le traiter ensuite au moyen du même mélange gazeux que suivant l'exemple 1 et dans les mêmes conditions. On obtient, à une température de 290° C., 37,5 cm³ d'hydrocarbures liquides et 600 cm³ de liquide aqueux renfermant 3 % d'alcools. Le gaz final contient plus de 40 % de méthane. L'essai comparatif avec du catalyseur non revêtu de cuivre donne dans les mêmes conditions 31 cm³ d'hydrocarbures liquides et 115 cm³ de liquide aqueux renfermant 3,5 % d'alcools. Le catalyseur revêtu de cuivre demeure pratiquement intact tandis que celui qui en est exempt présente un dépôt de noir de fumée.

Exemple 3. — Traiter préalablement de la même manière que suivant l'exemple 1 le même catalyseur où toutefois le fer est

remplacé par du nickel. On obtient comme rendement optimum, dans les conditions indiquées à l'exemple 1, 12,5 cm³ d'hydrocarbures liquides et 475 cm³ de liquide aqueux renfermant des traces d'alcools. Sans revêtement de cuivre il se forme dans les mêmes conditions principalement du nickel-carbonyle en plus de minimales quantités d'eau. En ce cas ce n'est donc que grâce au revêtement de cuivre qu'il devient possible d'obtenir des hydrocarbures au lieu de carbonyle.

RÉSUMÉ.

Ce procédé pour préparer pour la réaction de l'oxyde de carbone avec l'hydrogène des catalyseurs renfermant sous forme métallique du fer, du cobalt ou du nickel consiste à munir le catalyseur réduit d'un revêtement mince et solidement adhérent de cuivre, d'argent ou d'or en faisant agir sur lui des solutions aqueuses diluées de sels de ces métaux.

Société dite : I. G. FARBENINDUSTRIE
AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

BLÉTRY.