

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE  
DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE

SERVICE  
de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

# BREVET D'INVENTION

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 1.010.458

**Catalyseur au fer pour l'hydrogénation de l'oxyde de carbone effectuée à une pression voisine de la pression atmosphérique.**

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 20 août 1948, à 15<sup>h</sup> 32<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 26 mars 1952. — Publié le 11 juin 1952.

*(Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7, de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.)*

Pour permettre à un catalyseur de contact à base de fer de travailler dans les conditions optima, il est particulièrement important que les teneurs relatives en fer métallique Fe, en oxyde ferreux FeO et un oxyde ferrique Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soient mises en concordance avec précision. Il a été constaté qu'on obtient des catalyseurs au fer travaillant particulièrement bien à la pression normale, c'est-à-dire des catalyseurs de contact à base de fer à l'aide desquels l'hydrogénation de l'oxyde de carbone peut être effectuée aux environs de la pression atmosphérique, si, en plus des matières support habituelles et des activateurs, une teneur d'environ 25 à 35 % de fer métallique, de 50 à 61 % d'oxyde ferreux et de 25 à 4 % d'oxyde ferrique est présente.

Pendant la fabrication, il y a lieu de déterminer avec précision par des examens appropriés dans le catalyseur de contact réduit, la teneur en Fe, FeO et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Un catalyseur de contact à base de fer donnant d'excellents résultats à la pression atmosphérique ordinaire pour 100 parties de fer, contenant, de 50 à 200 parties de Kieselguhr comme support, doit avoir une teneur d'approximativement 25 à 35 % de Fe. Dès que la teneur en fer libre est sensiblement supérieure ou inférieure à ces valeurs, l'étendue de la transformation de synthèse diminue notablement. En dehors du fer métallique la teneur en oxyde ferreux et en oxyde ferrique doit se situer dans les limites indiquées plus haut respectivement de 50 à 61 % de FeO et de 25 à 4 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Le mode adopté pour la réduction a une très grande influence sur les propriétés de synthèse des catalyseurs de contact à base de fer suivant l'invention. On sait que dans le cas de catalyseurs de contact à base de fer le traitement préalable à l'aide de gaz réducteurs, c'est-à-dire ce qu'on appelle la « formation », a une influence décisive sur le comportement ultérieur de l'hydrogé-

nation de l'oxyde de carbone effectuée sous pression normale ou sous pression élevée. On peut entreprendre la réduction, par exemple, avec de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone ou d'autres gaz ou mélanges gazeux réducteurs. Alors que des catalyseurs au cobalt, aussi bien pour la synthèse à pression normale que pour celle à pression moyenne, peuvent être réduits en pratique dans les mêmes conditions, les propriétés de synthèse des catalyseurs à base de fer dépendent considérablement des conditions dans lesquelles s'effectue la réduction de la masse de contact.

Dans les catalyseurs de contact au fer suivant l'invention il faut procéder à la réduction à des températures situées entre 200 et 240° C. Pendant la réduction il faut travailler avec des vitesses d'écoulement des gaz réducteurs, qui, calculées à froid atteignent approximativement de 1,3 à 1,5 m/sec. La durée de la réduction présente également une importance considérable. En utilisant les vitesses de gaz qu'on vient d'indiquer cette durée doit s'élever au voisinage de 30 à 60 minutes.

Il est particulièrement avantageux d'imprégner les nouveaux catalyseurs de contact à base de fer avec des alcalis, en particulier avec de l'hydroxyde de potassium ou du silicate de potassium, avec une quantité qui, calculée en K<sub>2</sub>O doit être comprise entre 0,5 à 5 % de K<sub>2</sub>O et de préférence entre 1 et 3 % de K<sub>2</sub>O. De cette façon, on accroît le pouvoir actif de la substance de contact, on diminue la formation de méthane et on augmente essentiellement la formation de paraffine. Les imprégnations supérieures à 5 % de K<sub>2</sub>O donnent généralement lieu à une trop forte formation de paraffine qui nécessiterait une extraction presque quotidienne des catalyseurs de contact. Les teneurs en K<sub>2</sub>O indiquées se rapportent chaque fois à la teneur totale en fer Fe du catalyseur de contact.

L'activité des catalyseurs de contact à base de fer composés et réduits suivant l'invention est la meilleure qu'on ait pu atteindre au cours de nombreuses expériences sur l'influence des différentes méthodes de réduction. Au cours d'une hydrogénation de l'oxyde de carbone exécutée entre 218 et 220° C avec une charge dans laquelle pour une partie en volume de catalyseur de contact on a fait passer 100 parties en volume de gaz d'échappement, les catalyseurs de contact au fer de ce genre ont transformé 70 à 75 % du mélange gazeux introduit. Comme gaz de synthèse, on a utilisé du gaz à l'eau. Attendu que le catalyseur de contact au fer ne traitait pas ce gaz à l'eau selon la théorie, c'est-à-dire dans la composition présentée, mais que, par suite de réactions secondaires, surtout par suite d'une conversion qui entre en jeu il consommait davantage d'hydrogène que ce qui correspondait à l'équation de la synthèse pure, la conversion de 70 à 75 % indiquée plus haut représente pratiquement un traitement complet, c'est-à-dire de 97 à 99 %, de l'oxyde de carbone présent dans le gaz de synthèse.

La durée de vie du catalyseur de contact à base de fer suivant l'invention est extraordinairement élevée. D'après des expériences effectuées jusqu'ici elle s'élève au minimum à 5 à 6.000 heures de marche.

Comme supports on peut utiliser du Kieselguhr, de l'oxyde d'aluminium, de l'oxyde de magnésium et des substances analogues. Parmi les activateurs appropriés se trouvent par exemple le Cu, CaO, ZnO et autres composés métalliques semblables.

*Exemple 1.* — On prépare, à partir d'une solution correspondante de nitrate, par précipitation avec une solution de carbonate de sodium, à une concentration en ion hydrogène pH 9,2, en ajoutant du Kieselguhr, un catalyseur de contact contenant pour 100 parties de Kieselguhr, 100 parties de Fe, 5 parties de Cu et de 10 de CaO. Après un lavage subséquent des résidus alcalins on imprègne la masse de contact de faibles quantités de KOH et on la sèche à 120° C.

Lorsqu'on dirige de l'hydrogène sur ce catalyseur de contact, à la température de 225° C et à la vitesse linéaire de 1,35 m/sec. durant 40 minutes, la teneur en fer Fe libre s'élève à environ 30 %.

Au cours de la synthèse, sur ce catalyseur de contact on fait passer 100 parties en volume de gaz à l'eau pour une partie en volume de catalyseur de contact. La température de synthèse s'élève à 220° C. La conversion de CO + H<sub>2</sub> atteint 65 à 68 %, ce qui donne un rapport de traitement d'une partie en volume d'oxyde de

carbone pour 0,65 partie en volume d'hydrogène. La conversion de CO est supérieure à 90 %.

Lorsqu'on réduit le catalyseur de contact à 300° C au lieu de 225° C, on obtient seulement une conversion d'environ 45 % de CO + H<sub>2</sub> au cours de la synthèse.

Lorsqu'on réduit le contact avec une vitesse de 45 cm/sec seulement au lieu de 1,35 m/sec on n'atteint alors au cours de la synthèse qu'une conversion d'environ 50 % de CO + H<sub>2</sub>.

*Exemple 2.* — On prépare, à partir de solutions correspondantes de nitrate, par précipitation à l'aide d'une solution de carbonate de sodium, à la concentration d'ions hydrogène pH — 7,3 en ajoutant du Kieselguhr un contact à base de fer contenant pour 50 parties de Kieselguhr 100 parties de Fe, 5 parties de Cu et 3 parties de CaO. La masse précipitée est complètement lavée puis imprégnée avec 1 % de K<sub>2</sub>O sous forme de silicate de potassium (calculée sur la teneur en Fe). Enfin, on sèche à 115° C.

Lorsque, au cours de la réduction on fait passer sur ce contact de l'hydrogène à 220° C à la vitesse linéaire de 1,4 m/sec pendant une durée de 40 minutes, la teneur en fer libre s'élève à 33 %.

Lorsqu'on utilise, à 220° avec du gaz à l'eau pour la synthèse, le catalyseur de contact en faisant passer sur une partie en volume de matière de contact 100 parties en volume de gaz, on obtient une conversion de 65 à 70 % (CO + H<sub>2</sub>). Le rapport de traitement s'élève à 0,6 et donne une conversion de CO de plus de 95 %.

Lorsque, lors de la réduction on réduit la vitesse du gaz de 1,4 m/sec à 40 cm/sec, la conversion à la synthèse tombe à 50-55 % CO + H<sub>2</sub>.

Si on travaille à 300° C au lieu de 225 pendant la réduction, la conversion de la synthèse finale tombe à 55 % de CO + H<sub>2</sub>.

Lorsqu'on réduit la température de 225 à 180° C, pendant la réduction on n'obtient à la synthèse qu'une conversion d'environ 45 % de CO + H<sub>2</sub>.

#### RÉSUMÉ.

La présente invention a pour objet un catalyseur à base de fer pour effectuer une hydrogénation de l'oxyde de carbone à une pression voisine de la pression atmosphérique, caractérisé par le fait qu'à côté des matières support et activateurs habituels il comporte une teneur d'environ 25 à 35 % de fer métallique, de 50 à 61 % d'oxyde ferreux et de 25 à 4 % d'oxyde ferrique.

La présente invention a également pour objet un procédé pour la préparation de catalyseurs

de contact à base de fer suivant le paragraphe ci-dessus, présentant les caractéristiques suivantes considérées isolément ou en combinaison :

a. On procède à la réduction à des températures inférieures à 300° C, de préférence entre 200 et 240° C, la vitesse de circulation des gaz réducteurs étant comprise entre 1,3 et 1,4 m/sec, la durée de la réduction étant de 30 à 60 minutes;

b. On imprègne la substance de contact avec 0,5-5%, de préférence à 1-3% d'alcali, calculés en K<sub>2</sub>O et sur l'ensemble de la teneur en fer des catalyseurs de contact.

Société dite :

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

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