

Catalyseur au fer pour l'hydrogénation de l'oxyde de carbone et son procédé de préparation.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 22 février 1949, à 14^h 16^m, à Paris.

Délivré le 2 avril 1952. — Publié le 23 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.)

Dans la conduite de l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone il est particulièrement avantageux que le gaz de départ utilisé pour la synthèse soit traité suivant la théorie, c'est-à-dire que les proportions d'oxyde de carbone et d'hydrogène présentes dans le mélange gazeux soient utilisées dans le rapport dans lequel elles se trouvent dans le mélange pour la synthèse.

On a trouvé que des catalyseurs de contact au fer conviennent particulièrement bien au traitement suivant la théorie du gaz à l'eau, à une pression voisine de la pression atmosphérique, lorsqu'ils contiennent, pour 100 parties en poids de fer, plus de 100 parties en poids (avantageusement 150 à 250 parties) d'un support inactif tel que du Kieselguhr et lorsqu'ils sont réduits à des températures inférieures à 250° C (avantageusement à 180-225° C) avec une vitesse de courant gazeux d'environ 1,3 à 1,4 mètres/seconde, par des gaz de réduction contenant le plus possible d'oxyde de carbone, et avantageusement, ne contenant, à côté d'un peu de gaz inerte, que de l'oxyde de carbone. Au lieu de Kieselguhr on peut employer aussi d'autres supports, comme par exemple de l'oxyde d'aluminium, de magnésium ou des terres à blanchir activées.

Les catalyseurs suivant l'invention sont avantageusement préparés de manière à ne pas présenter une teneur trop élevée en alcali. Si l'on exprime la teneur en alcali en K₂O, cette teneur doit être inférieure à 3 % de K₂O, avantageusement même, de 1 % seulement. On peut obtenir une teneur en alcali de cet ordre, par exemple, en opérant la précipitation dans une solution sensiblement neutre, c'est-à-dire à une concentration en ions hydrogène de pH 7 à 7,5. Il en résulte l'avantage qu'un lavage minutieux de la masse précipitée est superflu, puisqu'à priori elle ne contient que très peu d'alcali adsorbé.

Au lieu d'opérer en solution neutre, on peut

aussi faire la précipitation en milieu alcalin, c'est-à-dire, à une concentration en ions hydrogène de pH = 8,5 à 9. Dans ces conditions, l'alcali en excès doit être éliminé par lavage de la masse précipitée par un traitement répété avec de l'eau chaude. Il est avantageux, que le catalyseur soit encore alors faiblement imprégné avec des alcalis ou des composés alcalins. Pour cela, on peut le cas échéant, à côté des composés du potassium, tels que l'hydroxyde ou le silicate de potassium, employer aussi des composés du lithium. Sans imprégnation, les catalyseurs de contact au fer suivant l'invention donnent, à la synthèse, une formation indésirable de méthane. Des catalyseurs avec une trop grande teneur en alcali occasionnent un abaissement considérable du bon rapport de traitement.

Comme additions activatrices, les catalyseurs de contact au fer suivant l'invention peuvent contenir, à la teneur habituelle, d'autres composants, tels que du cuivre ou de l'oxyde de calcium.

Des catalyseurs de contact qui ont été préparés dans les conditions ci-dessus, présentent au cours de la synthèse, pour des taux de transformation moyens, des indices de traitement du mélange hydrogène-oxyde de carbone compris entre H² : CO = 1 : 1,0 à H² : CO = 1 : 1,1, si le gaz à l'eau traité présente un rapport H² : CO de H² : CO = 1 : 1,22.

Si la réduction du catalyseur de contact au lieu d'être faite avec de l'hydrogène est faite avec des gaz riches en oxyde de carbone ou avec de l'oxyde de carbone seulement, il se produit, outre une augmentation du rapport de traitement, une augmentation de la formation de paraffine que l'on peut obtenir. On obtient une formation de paraffine encore plus grande lors de la synthèse si pendant la réduction on opère seulement à des températures de l'ordre de 180-225° C. Des catalyseurs de contact au fer réduits de cette façon sont certainement un peu moins actifs que les catalyseurs de cou-

fact réduits à des températures plus élevées et présentent de ce fait un taux de transformation un peu plus faible.

Exemple 1. — A partir de la solution du nitrate correspondant, on a préparé, par précipitation avec une solution de carbonate de soude à une concentration en ions hydrogène de pH 9, un catalyseur de contact au fer qui contenait 400 parties de Fe, 5 parties de Cu, 10 parties de CaO et 200 parties de Kieselguhr. Après plusieurs lavages ultérieurs pour l'élimination de l'alcali retenu, on a séché le catalyseur à 120° C. Ensuite on l'a imprégné, avec une lessive de potasse, de telle sorte que le catalyseur contienne 1 % de KOH calculé sur le fer (Fe) contenu. Pour la réduction on a fait passer ensuite sur la masse de contact, pendant 45 minutes et avec une vitesse linéaire d'environ 140 cm/seconde, du gaz à l'eau. Le catalyseur de contact obtenu possédait ensuite une valeur de réduction d'environ 27 % de fer libre.

Lorsque l'on a utilisé le catalyseur de contact, à 225°, en faisant passer 100 volumes par volume de catalyseur d'un gaz à l'eau qui présentait un rapport oxyde de carbone-hydrogène de 1 : 1,2, on a obtenu un taux de transformation d'environ 45 % de (CO + H²); dans ce cas, le rapport de traitement était d'environ 1,05, c'est-à-dire que, pour 1 volume d'oxyde de carbone, il était utilisé environ 1,05 volumes d'hydrogène. Si au lieu de 225°, pour la réduction, on opérait à une température de 275°, le catalyseur de contact contenait alors environ 40 % de fer libre. Lors de la synthèse il donnait un rapport de traitement de 0,70 seulement.

Si, lors de la réduction, on réduit la vitesse du courant gazeux de 1,4 mètres/seconde à 0,70 mètres/seconde, on obtient, pour un taux de transformation un peu plus faible, un rapport de traitement de 0,8.

Exemple 2. — A partir d'une solution du nitrate correspondant on a préparé, par précipitation avec une solution de carbonate de soude à une concentration en ions hydrogène de pH 7, un catalyseur de contact au fer qui contenait 100 parties de Fe, 5 parties de Cu, 10 parties de CaO et 150 parties de Kieselguhr. Après élimination par lavage, de l'alcali restant, la masse a été séchée à 120° C et, — calculé sur la teneur en fer — imprégnée avec 0,5 % de K²O ou une quantité correspondante de silicate de potassium. Pour la réduction on a, pendant 50 minutes à 225° C, fait passer sur ce contact du gaz à l'eau avec une vitesse linéaire de 140 cm/seconde. Le catalyseur de contact terminé possédait une valeur de réduction d'environ 20 % de Fe.

Ce catalyseur de contact a été utilisé, pour la synthèse, à 220° C avec un gaz à l'eau qui contenait pour 1 volume d'oxyde de carbone 1,2 volumes

d'hydrogène. Dans ce cas, on a réglé la charge de telle façon qu'il passe par heure, pour un volume de catalyseur de contact, 100 volumes de gaz à l'eau. Le gaz à l'eau mis en œuvre a été transformé à environ 50 % (CO + H²), ce qui a donné un rapport de traitement d'environ 0,92, c'est-à-dire qu'on a utilisé pour 1 volume d'oxyde de carbone environ 0,92 volume d'hydrogène.

Si l'on élevait la température de réduction à 270° C, le taux de transformation lors de la synthèse tombait à 40 % (CO + H²) avec un rapport de traitement de 0,75.

Si on réduisait la vitesse du courant gazeux de 1,4 mètre/seconde à 0,5 mètre/seconde le taux de transformation tombait à 27 % de (CO + H²) avec un rapport de traitement d'environ 0,8.

RÉSUMÉ.

L'invention a pour objet :

1° Un catalyseur pour l'hydrogénation de l'oxyde de carbone à des pressions voisines de la pression atmosphérique, avec traitement, suivant la théorie, du gaz à l'eau, catalyseur présentant les caractéristiques suivantes considérées isolément ou en combinaison :

a. Le catalyseur contient pour 100 parties, en poids, de fer plus de 100 parties, en poids, et avantageusement 150-250 parties, d'un support inactif tel que du Kieselguhr et a été réduit à des températures inférieures à 250° C, avantageusement à 180-225° C, avec des vitesses de courant gazeux d'environ 1,3-1,4 mètre/seconde et à l'aide de gaz de réduction qui contiennent le plus possible d'oxyde de carbone, et, avantageusement, à côté d'un peu de gaz inerte, uniquement de l'oxyde de carbone;

b. La teneur en alcali, calculée en K²O est inférieure à 3 % de K²O et avantageusement égale à 1 % seulement;

2° Un procédé pour la préparation d'un catalyseur au fer comme indiqué ci-dessus, procédé présentant les caractéristiques suivantes considérées isolément ou en combinaison :

a. La précipitation du catalyseur de contact a lieu à une concentration en ions hydrogène de pH 7 à 7,5 et la masse de catalyseur de contact est traitée ensuite sans autre lavage;

b. Pour la précipitation du catalyseur de contact, on opère à une concentration en ions hydrogène de pH 8,5 à 9, pour éliminer ensuite l'excès d'alcali par lavage à l'eau chaude;

c. On imprègne le catalyseur, après lavage, avec de l'hydroxyde de potassium du silicate de potassium ou d'autres composés du potassium ou du lithium.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procédure :

G. BEAU DE LOMÈTE, André ARMENGAUD & G. HOUSSARD.