

Procédé pour le prétraitement des catalyseurs au fer pour l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 3 avril 1950, à 13<sup>h</sup> 42<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 13 août 1952. — Publié le 27 octobre 1952.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 7 mai 1949. — Déclaration du déposant.)

On traite avant leur mise en service par des gaz réducteurs les catalyseurs au fer, comme par exemple ceux utilisés pour l'hydrogénation de l'oxyde de carbone aux pressions moyennes ou élevées. Ainsi, suivant la nature du gaz utilisé, on obtient une réduction plus ou moins poussée du catalyseur, qui influe fortement sur l'activité de ce dernier. Pour la phase de réduction proprement dite, des gaz composés principalement d'hydrogène conviennent. Au contraire la formation du catalyseur, exige des gaz contenant de l'oxyde de carbone, et le cas échéant, il est même souhaitable d'employer de l'oxyde de carbone pur. Dans le prétraitement réducteur des catalyseurs au fer, on opérait, jusqu'ici, avec de faibles vitesses de gaz, vitesses qui, à la pression atmosphérique, étaient de l'ordre de 2-40 cm/sec. De plus, pour obtenir des catalyseurs ayant des propriétés régulières, il fallait opérer avec des couches de catalyseur de faible épaisseur.

On a trouvé que ce prétraitement des catalyseurs au fer peut être réalisé d'une manière essentiellement plus économique et donne un catalyseur ayant des propriétés notablement meilleures, lorsqu'on travaille avec des vitesses de gaz élevées, de 50-500 cm/sec, de préférence 100-200 cm/sec. Dans ces conditions, la hauteur des couches de catalyseur, dans les appareils utilisés habituellement pour cette technique, peut être augmentée à une valeur égale à plusieurs fois celles qui sont couramment utilisées. Lorsqu'on opère avec des vitesses de gaz faibles, il se produit, dans le cas de couches ayant une hauteur de 100 cm, des différences notables, en ce qui concerne le degré de réduction du catalyseur, entre les couches, supérieures et inférieures. Même en prolongeant notablement la durée de réduction, ces différences ne disparaissent pas. Ce fait a une influence défavorable sur le comportement du catalyseur au fer dans la synthèse.

Lorsqu'on utilise, suivant l'invention, des vitesses de gaz élevées, on arrive, en un temps court, par

exemple déjà après 30 minutes, dans le cas d'une hauteur de couche de 100 cm, pratiquement au même degré de réduction aussi bien dans la partie supérieure que dans la partie inférieure. On peut le cas échéant augmenter encore la hauteur de la couche, de sorte que ce mode de prétraitement réducteur du catalyseur est réalisé d'une manière intéressante au point de vue économique.

Un autre inconvénient des faibles vitesses de gaz, utilisées jusqu'ici, résulte du fait que, par suite de la pression partielle élevée à cet endroit de la vapeur d'eau des gaz de réduction introduits par en haut les couches inférieures de catalyseur subissent un dommage en ce qui concerne l'activité et la durée de vie du catalyseur, ce qui ne se produit pas dans le cas où on opère avec des grandes vitesses de gaz.

Les catalyseurs ayant subi le prétraitement suivant l'invention présentent l'avantage que l'on peut, dans l'hydrogénation de l'oxyde de carbone, essentiellement abaisser la température de synthèse sans diminution du taux de transformation. Les catalyseurs au fer exigent, dans l'hydrogénation de l'oxyde de carbone, une élévation progressive de la température de réaction avec la durée de travail. La température plus basse de début de la catalyse, dans le cas de catalyseurs prétraités suivant l'invention, permet, en ce qui concerne l'élévation progressive nécessaire de la température de synthèse, une grande marge d'utilisation, en ce qui concerne l'élévation de la température, ce qui est d'une grande importance pour l'augmentation de la durée de vie du catalyseur.

Avec les catalyseurs prétraités suivant l'invention, la formation de produits de synthèse à haut poids moléculaire, en particulier l'obtention de produits ayant un point d'ébullition supérieur à 320° C, peut être essentiellement augmentée. En même temps il y a une diminution notable de la formation de méthane, formation inférieure de moitié à celle qui se

produit habituellement. Le rapport de traitement ( $\text{CO}/\text{H}^2$ ) lui-même est influencé dans le sens favorable.

Lors de l'emploi de gaz à l'eau, avec des catalyseurs au fer qui ont été réduits de la manière habituelle, sans recyclage de gaz, souvent on n'obtient pas dans un passage direct un traitement correct du gaz. Dans de tels cas, il est consommé une quantité d'hydrogène notablement inférieure à celle qui est disponible dans le mélange gazeux. Les catalyseurs prétraités suivant l'invention ne présentent pas cet inconvénient; mais on observe une consommation plus grande d'hydrogène, de telle sorte que, avec leur aide, le gaz à l'eau peut être utilisé pratiquement en un passage direct.

L'abaissement de la température de synthèse est particulièrement avantageux, dans le cas de catalyseurs qui donnent principalement des produits oxygénés, c'est-à-dire des catalyseurs ayant une teneur, en alcali, relativement grande de 1-10 %, de préférence de 4 à 8 % (calculés en  $\text{K}_2\text{O}$ ). La formation de produits oxygénés est favorisée par les basses températures de synthèse, de telle sorte que des catalyseurs prétraités suivant l'invention donnent des rendements supérieurs en produits oxygénés.

Le débit de gaz traité, par unité de volume de catalyseur peut lui-même être augmenté, dans le cas de catalyseurs prétraités suivant l'invention, bien au-delà du débit horaire normal habituel jusqu'ici de 100 l de gaz de synthèse par décimètre cube de catalyseur. Pour obtenir les mêmes valeurs du taux de transformation, il est alors nécessaire évidemment d'augmenter de façon correspondante la température de synthèse. Dans le cas des catalyseurs prétraités de la façon habituelle, une telle élévation de la température de synthèse a presque toujours, comme conséquence, une formation fortement accrue de méthane, formation qui, dans ces conditions, devient si élevée que la synthèse n'est plus économique. Les nouveaux catalyseurs au fer, par contre, maintiennent la formation de méthane, même dans le cas de débits élevés, dans des limites acceptables au point de vue économique.

Pour l'obtention de catalyseurs particulièrement bons, il faut veiller à ce que les gaz utilisés dans le traitement de réduction, ne contiennent ni gaz carbonique, ni vapeur d'eau.

*Exemple 1.* — A partir d'une solution contenant des quantités correspondantes de nitrate de fer et de cuivre, on précipite, avec une solution de carbonate de sodium, un catalyseur qui contient, pour 100 parties de fer, 5 parties de cuivre. Après un lavage minutieux, on imprègne la masse précipitée avec du silicate de potassium, puis on la sèche. Le catalyseur est ensuite réduit à l'aide d'un mélange gazeux composé de trois parties, en volume d'hydrogène pour une partie en volume d'azote. Dans cette réduction, on opère avec une vitesse de cou-

rant gazeux de 140 cm/sec, calculés dans les conditions normales et à une température de 300° C. Après une durée de réduction de quatre-vingt-dix minutes, le catalyseur a un degré de réduction qui correspond à environ 40 % de fer libre.

Lorsqu'on utilise, pour la synthèse avec du gaz à l'eau et un débit horaire de 100 l par décimètre cube de catalyseur, sous une pression de 10 kg/cm<sup>2</sup>, un catalyseur prétraité de cette façon, on atteint à 209° C, un taux de transformation ( $\text{CO} + \text{H}^2$ ) de 65 %. La formation de méthane s'élève à environ 6 %. Dans les produits liquides, il y a environ 65 % d'hydrocarbures bouillant au-dessus de 320° C.

Lorsqu'un catalyseur au fer de même composition est réduit, de la manière habituelle, avec une vitesse de courant gazeux de 45 cm/sec seulement, pour obtenir le même degré de réduction, il faut une durée de réduction notablement plus grande. Ces catalyseurs donnent dans la synthèse, qui a lieu par la suite, avec du gaz à l'eau et un débit horaire normal de 100 l de gaz par décimètre cube de catalyseur et malgré une température de synthèse portée à 215° C, un taux de transformation de 50 % seulement. La formation de méthane s'élève, dans le cas, à 7-8 %. Il n'y a que 59 % d'hydrocarbures bouillant au-dessus de 320° C.

*Exemple 2.* — Sur un catalyseur au fer préparé et prétraité comme il est indiqué dans l'exemple 1, catalyseur ayant subi une imprégnation un peu plus grande avec un silicate alcalin, on fait passer un courant de gaz à l'eau avec un débit horaire de 300 l par décimètre cube de catalyseur. Ce débit est environ trois fois le débit normal.

Dans le cas d'une température de synthèse de 226° C et une pression de synthèse de 10 kg/cm<sup>2</sup>, le taux de transformation de ( $\text{CO} + \text{H}^2$ ) s'élève à 65 %. 60 % des produits de synthèse ont un point d'ébullition supérieur à 320° C (rendement en paraffines). La formation de méthane est de l'ordre de 7 %.

Lorsqu'un catalyseur au fer de même composition est réduit dans les conditions habituelles aujourd'hui, c'est-à-dire avec une vitesse (linéaire) de courant gazeux d'environ 30-40 cm/sec, il faut, pour obtenir le même taux de transformation, élever la température à 238° C. La formation de méthane s'élève, dans ces conditions, à 10-11 %. Le rendement en produits à haut poids moléculaire s'abaisse à environ 55 %.

#### RÉSUMÉ.

La présente invention a pour objet un procédé de prétraitement de catalyseurs contenant du fer et utilisés pour l'hydrogénation de l'oxyde de carbone, procédé de traitement avec des gaz contenant de l'hydrogène et/ou de l'oxyde de carbone, procédé

présentant les caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

1° Le prétraitement des catalyseurs est réalisé avec des vitesses de courant gazeux élevées, 50-500 cm/sec, de préférence 100-200 cm/sec;

2° Le prétraitement est réalisé avec de grandes couches de catalyseur d'environ 100 cm de haut, et davantage;

3° Les gaz de réduction utilisés pour le prétraitement sont débarrassés le plus possible de leur eau;

4° Les gaz utilisés pour le prétraitement sont auparavant débarrassés au maximum de leur gaz carbonique;

5° On emploie, dans la mise en œuvre du procédé, des catalyseurs contenant de 1-10 %, de préférence 4-8 %, d'alcali calculé en  $K_2O$ .

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

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