

## Catalyseur au fer pour l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT et Société dite : LURGI  
GESELLSCHAFT FÜR WÄRMETECHNIK M. B. H. résidant en Allemagne.

Demandé le 21 juin 1950, à 13<sup>h</sup> 32<sup>m</sup>, à Paris.

Déposé le 19 novembre 1952. — Publié le 9 février 1953.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 13 septembre 1949, au nom de Société dite :  
RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT. — Déclaration des déposants.)

Dans l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone conduite avec un catalyseur au fer, il faut réaliser, à côté d'un taux de transformation élevé, un traitement du gaz de synthèse autant que possible conforme à la théorie, c'est-à-dire l'oxyde de carbone et l'hydrogène doivent être consommés dans le rapport offert. En outre, il faut obtenir un débit de gaz par volume de catalyseur aussi grand que possible et une formation de méthane aussi faible que possible. On peut utiliser des catalyseurs au fer comportant un support ou des catalyseurs au fer sans support. Comme support, on emploie, de préférence, le kiesélgur, dans des cas spéciaux, l'alumine activée, les terres à blanchir et les substances analogues conviennent.

Des catalyseurs au fer avec support ont, à des pressions de synthèse supérieures à 5-10 kg/cm<sup>2</sup>, un rapport de traitement assez bon, qui, à des taux de transformation allant jusqu'à 60 % (CO+H<sub>2</sub>), est sensiblement théorique. La dilution du métal du catalyseur, due à la présence de la substance de support, oblige à opérer, dans le cas de taux de transformation de cet ordre, à une température assez élevée. Avec un débit de gaz de 100 l. par dm<sup>3</sup> de catalyseur, considéré comme normal habituellement, les températures de synthèse doivent être maintenues aux environs de 250° C. Lorsqu'on porte le débit de gaz à une valeur multiple du débit normal, la température de synthèse doit être élevée à un tel point que la synthèse, du fait de la formation accrue de méthane et du dépôt de carbone, devient onéreuse.

Avec des catalyseurs sans support, on peut conduire la synthèse à des températures inférieures de 30-40° à celles qui sont nécessaires dans le cas de catalyseurs avec support. Dans le cas d'un seul passage des gaz de synthèse, le débit peut, dans ces conditions, être porté à 10 à 20 fois le débit normal indiqué ci-dessus et malgré cela on obtient un taux de transformation (CO+H<sub>2</sub>) allant jusqu'à

70 %. Par contre, ce qui est un inconvénient, les catalyseurs sans support provoquent, dans une mesure notable, une conversion des composants du gaz. Le gaz restant est, par suite, si riche en hydrogène que, ni par des opérations de synthèse ultérieures, ni directement, il n'est plus possible d'atteindre un taux de transformation (CO+H<sub>2</sub>) de 90 % et plus.

Dans le cas de la préparation de catalyseurs au fer, pour l'amélioration de leurs propriétés, on connaît de nombreuses variantes prises isolément ou, au contraire, en combinaison. Jusqu'ici on a réalisé la précipitation du catalyseur à partir d'une solution chaude de nitrate métallique, à l'aide d'une solution chaude de carbonate de sodium en maintenant le pH à une valeur déterminée. On sait, en outre, que les propriétés de synthèse des catalyseurs au fer sont influencées, dans une large mesure, par une imprégnation avec des composés alcalins de préférence les composés du potassium. Mais dans ce cas, on n'a utilisé, jusqu'ici, que le silicate de potassium. Lorsqu'un catalyseur au fer est imprégné avec par exemple 8-10 p. de K<sub>2</sub>O et 40-50 p. de SiO<sub>2</sub> pour 100 p. de fer, on peut atteindre entre 220 et 240° C, avec un débit normal et en opérant avec recyclage des gaz, des taux de transformation (CO+H<sub>2</sub>) de 60-70 %. Avec des débits élevés, par exemple dix fois le débit normal, il se forme cependant trop de méthane et, en outre, il peut se former des dépôts de carbone indésirables. On a aussi imprégné les catalyseurs au fer de telle sorte qu'il y ait pour 100 p. de fer, 1-1,5 p. de K<sub>2</sub>O et 3-5 p. de SiO<sub>2</sub>. Ces catalyseurs peuvent, il est vrai, être utilisés avec des débits élevés, mais le rapport de travail obtenu n'est pas satisfaisant et la formation de méthane est élevée.

Pour améliorer les propriétés de synthèse, on a modifié, de nombreuses manières, la réduction des catalyseurs au fer et on a opéré aussi bien à des températures basses qu'à des températures élevées.

On a aussi opéré avec des vitesses des gaz de réduction élevées et avec des vitesses faibles. On a fait varier aussi, dans de grandes limites, la composition des gaz réducteurs, on a utilisé aussi bien de l'hydrogène pur que des mélanges hydrogène-oxyde carbone, voire dans des cas de l'oxyde de carbone pur.

Avec toutes les combinaisons connues pour la préparation, il n'a pas été possible, jusqu'ici, de préparer des catalyseurs au fer qui réunissent d'une manière satisfaisante, les conditions suivantes : débit élevé, taux de transformation élevé, traitement des gaz de synthèse suivant la théorie, faible formation de méthane.

La demanderesse a découvert que, par une combinaison nouvelle de variantes connues en elles-mêmes, on peut obtenir des catalyseurs au fer qui, avec un débit de 10-20 fois le débit normal de gaz, par exemple gaz à l'eau, avec un procédé ne comportant que deux étapes, transforment plus de 90 %. Pour la préparation suivant l'invention, des catalyseurs au fer pouvant contenir, comme composants secondaires, de faibles quantités de cuivre ou métaux analogues, on opère de la façon suivante : la solution chaude des nitrates métalliques utilisés est précipitée, par une solution chaude de carbonate de sodium, avec agitation intensive, de telle sorte que, après la précipitation, la valeur du pH soit de 6,8-7,2; la masse précipitée est lavée jusqu'à ce que la teneur en alcali, exprimé en  $K_2O$ , soit au maximum de 0,5 partie de  $K_2O$  pour 100 parties de fer; puis, pour la désagréger, on l'agite avec une faible quantité d'eau et ensuite, par addition de nouvelles quantités d'eau elle est mise en suspension; à la suspension, on ajoute une quantité d'une solution de silicate de potassium de telle sorte qu'il y ait pour 100 p. de fer, 20-25 p. de  $SiO_2$ ; on traite ensuite avec de l'acide nitrique de sorte que, après filtration, la masse de catalyseur restante présente un rapport  $K_2O/SiO_2$  d'environ 1/4 à 1/5; après quoi, la masse est séchée et mise directement en forme, sans retour des parties pulvérolentes; le catalyseur mis en forme est réduit à 200-300° C, de préférence 260-300° C, avec des vitesses de gaz élevées de 1-2 m/sec.; de telle sorte la masse finie renferme 30-50 % de la teneur totale en fer, sous forme de fer libre.

Lors de l'emploi de catalyseurs préparés suivant l'invention, on peut travailler, avec des débits 10-20 fois supérieurs aux débits normaux, dans le cas d'un procédé ne comportant que deux étapes, le gaz à l'eau avec des taux supérieurs à 90 %. Des deux étapes de synthèse, l'un travaille avec un seul passage, et l'autre avec recyclage des gaz; dans ce dernier, on opère avec un rapport de recyclage des gaz de 1/1 à 1/3.

Pour l'imprégnation des catalyseurs, il est important d'employer des sels de potassium d'acides

non volatils, car avec des hydroxydes, carbonates, acétates alcalins ou composés analogues, on ne peut obtenir les propriétés des nouveaux catalyseurs suivant l'invention. Lors de la filtration de la masse de catalyseurs, la valeur du pH de 6,8-7,2 est particulièrement importante, parce que, à des valeurs plus élevées ou plus basses du pH, la masse précipitée filtre mal et se lave mal. Pour le malaxage du gâteau sorti des presses, les quantités d'eau indiquées, lors de la désagrégation et de la mise en suspension, doivent être observées, sinon l'imprégnation ne peut être obtenue avec une sûreté satisfaisante.

Lors de la mise en forme du catalyseur, le retour des parties pulvérolentes, comme il se pratique par exemple dans la préparation des catalyseurs au cobalt, n'est pas possible parce que, dans ce cas, le catalyseur suivant l'invention présente une activité réduite et ne possède pas une fermeté de grain satisfaisante. Ce n'est que si le catalyseur a été mis en forme directement après la filtration qu'il présente un grain stable avec les propriétés optimales pour la synthèse.

Lors de la réduction du catalyseur suivant l'invention, on obtient, en opérant avec des vitesses de gaz élevées des catalyseurs convenables et actifs. En opérant avec de faibles vitesses de courant gazeux, comme on fait habituellement, on obtient des catalyseurs ayant une activité non satisfaisante.

*Exemple.* — On met en contact, avec une vive agitation, 1.000 l. d'une solution chaude contenant, par litre, 40 gr. de fer sous forme de  $(NO_3)_3 Fe$ , et 2 gr. de Cu sous forme de  $(NO_3)_2 Cu$ , avec 1.050 l. d'une solution chaude contenant, par litre, 100 gr. de  $CO_3Na_2$ . On agite le mélange jusqu'à ce que le gaz carbonique formé soit entièrement dégagé, le mélange étant continuellement chauffé à l'ébullition.

Une fois la précipitation terminée, la valeur du pH est de 7,0. Les composés métalliques précipités sont séparés, de la solution, dans un filtre presse puis lavés directement avec de l'eau chaude de condensation pendant 30 minutes et sous une pression de 3 kg/cm<sup>2</sup>, pour éliminer le plus possible l'alcali présent. En maintenant une valeur du pH de 7,0 l'alcali du gâteau de filtration peut être éliminé au point de l'abaisser à une valeur, exprimée en  $K_2O$ , aussi faible que 0,4 partie de  $K_2O$  pour 100 parties de fer. Si, en s'éloignant de cette valeur, la précipitation était conduite dans la zone des pH alcalins, on ne pourrait, malgré une durée de lavage prolongée, abaisser la teneur en alcali restant à peine au-dessous de 1,5-2 p.  $K_2O$  pour 100 parties de fer.

Le gâteau complètement lavé est ensuite mis en pâte dans un mélangeur avec peu d'eau pour obtenir une désagrégation poussée de la masse humide. Dans ce but, on ajoute par 100 kg de gâteau humide, 30 l. d'eau. Puis on mélange la masse cata-

lyseur désagrégée avec encore 350 l. d'eau jusqu'à obtenir une suspension régulière ayant une consistance sensiblement sirupeuse. Directement après, on ajoute 17 kg de silicate de potassium contenant 8,1 % de  $K_2O$  et 20,5 % de  $SiO_2$ .

La suspension imprégnée de silicate est mélangée, pour la neutraliser, avec 2,1 l. d'acide nitrique (48 %  $NO_3H$ ) par 100 kg de gâteau humide; l'acide est ajouté en mince filet et en agitant vivement. La neutralisation terminée, on sépare, dans un filtre presse, la suspension de la solution. Le gâteau contient pour 100 parties de fer (Fe) 4,6 p. de  $K_2O$  et 23 p. de  $SiO_2$ .

Le gâteau sans retour des particules pulvérulentes, est sous forme de bâtonnets cylindriques de 2-4 mm de diamètre et 3-6 mm de long, on obtient ainsi des grains de catalyseur extraordinairement durs et résistants. Ceux-ci sont réduits à 280° C, pendant 60 minutes, avec un mélange d'hydrogène et d'azote avec une vitesse de courant gazeux de 1,5 m (mesurés linéairement et à froid) par seconde. Le catalyseur terminé contient 42 % du fer présent sous forme de fer libre.

#### RÉSUMÉ.

La présente invention a pour objet un catalyseur au fer pour l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, catalyseur ne contenant pas, ou ne contenant que de faibles quantités de support et, en quantité habituelle du cuivre et d'autres métaux activateurs, catalyseurs présentant les caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

1° Lors de sa préparation, on précipite, sous une vive agitation, à l'aide d'une solution chaude de carbonate de soude, la solution de nitrates métalliques

employés, de sorte que, après la précipitation la valeur du pH soit de 6,8-7,2, la masse précipitée est lavée jusqu'à ce que la teneur en alcali, exprimée en  $K_2O$ , soit au maximum de 0,5 p. de  $K_2O$  pour 100 parties de fer, on agite ensuite ladite masse dans le but de la désagréger, avec une faible quantité d'eau puis on la met en suspension par addition d'eau supplémentaire, on traite ensuite cette suspension avec une quantité de silicate de potassium telle que l'on ait, pour 100 parties de fer, 20-25 parties de  $SiO_2$  et traite ensuite avec de l'acide nitrique de sorte que la masse de catalyseur, restant après la filtration, présente un rapport  $K_2O/SiO_2$  d'environ 1/4 à 1/5, cette masse étant ensuite séchée et mise en forme sans retour des particules pulvérulentes, le catalyseur mis en forme étant réduit, en opérant avec des vitesses de courant gazeux élevées de 1-2 m/sec. à 200-350° C, de préférence 260-300° C, de telle sorte que, une fois fini il renferme 30-50 % du fer total à l'état de fer libre;

2° Le catalyseur travaille, lors de l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, avec des débits de gaz élevés, dans une synthèse à deux étages, un des étages fonctionnant avec un seul passage des gaz de synthèse et l'autre fonctionnant avec recyclage de gaz, le rapport de recyclage étant de 1/1 à 1/3.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT  
et Société dite :

LURGI GESELLSCHAFT FÜR WÄRMETECHNIK M. B. H.

Par procuration :

G. BEAU DE LOMÈNE, Adhé ARMENGAUD & G. HOUSSAUD.