

BREVET D'INVENTION

Gr. 14. — Cl. 4.



N° 1.062.484

Procédé d'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone avec utilisation de catalyseurs au fer préparés à partir de solutions de sulfates.

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

Demandé le 12 avril 1952, à 11^h 9^m, à Paris.

Déposé le 9 décembre 1953. — Publié le 23 avril 1954.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 16 avril 1951, au nom de
Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT. — Déclaration des déposants)

Dans l'hydrogénation de l'oxyde de carbone sur des catalyseurs au fer, on sait que l'on peut obtenir, en opérant sous la pression normale, mais surtout sous une pression élevée, et en utilisant des catalyseurs de composition très variée, d'une part des quantités plus ou moins grandes de composés oxygénés, surtout des alcools et d'autre part presque exclusivement des hydrocarbures. Pour cela on a employé jusqu'ici des catalyseurs de fusion, d'agglomération de précipitation.

Lors de la préparation de catalyseurs obtenus par précipitation, on utilise, en général, le fer, et les activateurs éventuels à ajouter sous forme de solutions de leur nitrate. Les nitrates sont facilement solubles donnent, lors de la précipitation avec des composés alcalins, par exemple le carbonate de sodium ou le carbonate de potassium, des précipités facilement filtrables et, après réduction, des catalyseurs très actifs. Entre autres, l'emploi des nitrates présente encore un avantage parce que, dans la précipitation, l'alcali restant dans la masse précipitée ne contient pas d'impuretés gênantes et peut être bien éliminé par un lavage soigné avec de l'eau.

Un désavantage des catalyseurs de précipitation indiqués est le coût élevé des solutions de nitrate utilisées pour la précipitation. Il est toujours nécessaire de dissoudre les métaux correspondants dans l'acide nitrique en excès, le prix de tels catalyseurs étant grevé de frais élevés pour l'acide nitrique employé. En outre, dans le procédé de dissolution il se produit des pertes non négligeables en acide nitrique. On a déjà pensé il est vrai, à évaporer les liqueurs-mères restant après la précipitation et à récupérer le nitrate alcalin précieux. Ce procédé n'est cependant pas économique.

On a trouvé maintenant que l'on peut conduire l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone en utilisant des catalyseurs au fer précipités à partir

des solutions de sulfates, si, pendant la précipitation du catalyseur, une partie (environ 1/3) du fer présent est transformé en fer trivalent, et si le lavage du précipité obtenu a lieu en utilisant des échangeurs d'ions, de préférence des composés de l'ammoniaque facilement solubles et finalement on conduit l'oxydation du fer restant, pendant le lavage et surtout pendant le séchage de telle sorte que, à la fin, environ 70 à 98 % du fer total soit sous forme de Fe^{III}. Le sulfate de fer est obtenu, dans de nombreux procédés chimiques, par exemple dans le procédé de décapage, dans la préparation du blanc de titane, etc., sous forme d'un sous-produit bon marché. Les impuretés contenues dans ce sulfate sont sans valeur et ne gênent pas.

Dans la préparation de catalyseurs en utilisant du sulfate de fer, il faut avoir soin qu'il n'y ait pratiquement plus de soufre sous forme de sulfate, étant donné que, dans la réduction, il se forme du sulfure et que l'hydrogène sulfuré se formant empoisonnerait, par sa propre action, le catalyseur.

Le procédé pour la préparation de catalyseurs avec emploi de sulfate de fer exige qu'au moins une partie du fer divalent soit transformée en fer trivalent. Dans ce but le sulfate de fer est dissous dans l'eau chaude, la concentration du Fe^{II} devant s'élever entre 5 et 100, avantageusement entre 20 et 60 g de Fe par litre. On chauffe alors, éventuellement avec addition d'activateur comme par exemple cuivre, argent ou calcium. La solution d'alcali avec laquelle on doit faire la précipitation, par exemple une solution de carbonate de sodium est également chauffée. Immédiatement, avant le début de la précipitation, on insuffle un gaz contenant de l'oxygène, par exemple un fort courant d'air, dans la solution chaude de carbonate de sodium. Cette mesure a pour but de transformer l'hydroxyde ferreux se formant dans la précipitation, au moins en partie, en hydroxyde ferrique. Le courant

d'air, qui a été réchauffé, éventuellement en passant dans un réchauffeur, à des températures comprises entre 80 et 100°, doit être mesuré de telle sorte qu'on insuffle, par kg de fer, une quantité d'environ 10-50, avantageusement 20-30 m³/H, à travers la solution. Immédiatement après, la précipitation est conduite de la manière bien connue en ajoutant la solution réchauffée de sulfate à la solution alcaline chaude et est terminée environ en deux à six minutes. Durant tout ce temps, on fait passer le courant d'air à la vitesse indiquée ci-dessus. D'après l'expérience, avec ce mode opératoire on obtient, dans la masse de catalyseur précipité, environ 25 à 30 % du fer sous forme de fer trivalent. Les températures pendant la précipitation s'élèvent à environ 50-100°, de préférence 60-95°, la température de la solution alcaline ou de la solution de fer n'étant pas nécessairement la même.

Pour la préparation d'un catalyseur bon et hautement actif en employant du sulfate ferreux, il est d'une importance capitale d'éliminer autant que possible quantitativement l'alcali retenu par adsorption sur l'hydroxyde de fer, alcali qui se trouve alors sous forme de sulfate. Pour cela il ne suffit pas comme par exemple dans l'emploi des solutions de nitrate de fer de laver ensuite la masse de catalyseur précipité avec de l'eau de condensation chaude seule. Il est absolument nécessaire d'ajouter un échangeur d'ions dans l'eau de condensation utiliser pour le lavage pour obtenir, par le phénomène d'échange d'ions, une élimination notablement plus faible des ions sulfate. Comme échangeurs d'ions, se sont révélés particulièrement bons par exemple des composés de l'ammoniaque, du type nitrate, carbonate et acétate d'ammonium, cependant on peut utiliser aussi de nombreux composés ammoniacaux facilement solubles, et, suivant le type de catalyseur NH³ lui-même convient.

Il est avantageux, au début du lavage, de ne pas choisir, pour la concentration de l'échangeur d'ion dans l'eau de condensation, une valeur trop élevée, étant donné que dans le premier stade du lavage, une grande partie du sulfate alcalin fixé par absorption peut être éliminé par lavage avec de l'eau de condensation seule. Ce n'est que dans le dernier stade du lavage qu'il est nécessaire d'augmenter la quantité de nitrate ou de carbonate d'ammonium par exemple. La concentration en échangeurs d'ions dans l'eau de lavage peut osciller entre 0,2 et 30 %, de préférence on lave avec des eaux de lavage, qui contiennent des quantités d'échangeur d'environ 0,2-2 %.

Des teneurs en soufre, dans le catalyseur, non supérieures à 0,1 et surtout inférieures à 0,05 % se sont révélées comme non gênantes.

Les autres mesures prises lors de la préparation du catalyseur avec emploi de sulfate de fer sont pratiquement les mêmes que celles qui corres-

pondent à la technique avec emploi de solution de nitrate de fer. La masse de catalyseur bien lavée est imprégnée suivant le but envisagé, éventuellement moulée et séchée à des températures de l'ordre de 100-110° de telle sorte que la teneur en eau du catalyseur terminé soit d'environ 3-5 %.

Il est cependant essentiel que toutes ces opérations soient faites avec introduction importante d'agent oxydant surtout de l'air, que le soufflage pour le séchage de la masse de contact lavée dans le filtre-pressé soit réalisé en utilisant beaucoup d'air à température élevée, et que le séchage final dans le sécheur ait lieu également avec introduction importante d'air de telle sorte, que, à la fin, plus de 70 %, de préférence plus de 90 % du Fe total soit sous forme de Fe^{III}. Dans les précipitations en petites quantités par exemple sur un filtre à vide, on arrive à une bonne oxydation lorsque la mise en suspension et le lavage de la masse précipitée sont réalisés en couches minces.

Le grain terminé est séparé de la poussière et des éclats par tamisage, et peut ensuite être soumis à la réduction en utilisant de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone, de l'azote ou des mélanges de ces gaz. Les températures sont alors de l'ordre de 150-350° avantageusement dans l'intervalle 220-320°. Une vitesse de courant élevée, lors de la réduction, de plus de 50 cm avantageusement plus de 1 mètre est en général favorable. La hauteur de couche, pendant la réduction, peut être inférieure à 30 cm, avantageusement 30-100 cm, ou bien être notablement plus grande. Éventuellement, la réduction peut avoir lieu aussi dans le four de synthèse lui-même. Les catalyseurs suivant l'invention peuvent aussi contenir une certaine quantité de substances support, kieselsguhr, Al₂O₃, tonsil, terre à blanchir activée, etc. On a constaté, pour la conduite de la synthèse que des catalyseurs préparés suivant l'invention, qui conduisent à une formation prépondérante de composés oxygénés, surtout des alcools, au moins 50 %, de préférence plus de 60 %, du fer doit être sous forme de fer métallique.

D'autre part, une teneur plus élevée en hydrocarbures dans les produits de synthèse peut être obtenue, si en employant des catalyseurs de composition correspondante préparés suivant l'invention, on maintient une teneur de moins de 50 %, de préférence moins de 30 % en fer libre dans le catalyseur réduit.

Lors de l'emploi de catalyseurs suivant l'invention, on peut conduire la synthèse aussi bien en une phase qu'en plusieurs phases et aussi bien avec un seul passage qu'en circuit. Dans un mode opératoire en plusieurs stades, il est avantageux d'éliminer, entre les différents stades, en partie, le gaz carbonique formé. Les pressions de synthèse doivent être de 1 à plus 100 atm, avantageusement 20-40 atm. Les températures de synthèse sont comprises

entre environ 150 et 300°. Le débit de gaz peut varier dans de grandes limites d'environ 10 volumes par volume de catalyseur et par heure à plus de 500 volumes par volume de catalyseur et par heure. La composition du gaz peut varier de 0,5 à 2 volumes et davantage de H₂ par volume de CO. Les hauteurs de couche de catalyseur peuvent être de 5 mètres et davantage jusqu'à environ 12 mètres.

Exemple 1. — Une solution composée de sulfate de fer et de sulfate de cuivre, qui contient, pour 100 parties de fer, 5 parties de cuivre et dont la concentration est de 40 parties de fer dans 1 000 parties d'eau, est portée à l'ébullition et soumise à la précipitation à chaud, en la faisant couler dans une solution de carbonate de sodium de 80° (concentration de 90 g de CO₃Na₂/l). Pendant la précipitation, on fait passer un courant d'air. La quantité d'air est de 600 litres pour 25 g de fer, le temps de soufflage de trois minutes trente secondes. Tout de suite après, on débarrasse le produit des eaux-mères par filtration sous vide poussé et puis on lave d'abord deux fois avec la quantité d'eau de condensation bouillante correspondant à 12 fois la quantité de fer présent. Finalement, la masse de catalyseur est encore lavée trois fois par mise en suspension dans une solution de carbonate d'ammonium, qui contient, dans 1 500 cm³, 5-10 g de carbonate d'ammonium à l'état dissous. Pour 25 g de fer, on utilise 3 fois 1 500 cm³ de solution de lavage. Après le dernier lavage, la teneur en soufre dans le catalyseur terminé n'est plus que de 0,02 %. Sur le fer total, il y a alors 28 % sous forme de Fe^{III}, le reste étant sous forme de Fe^{II}. La masse de catalyseur est ensuite imprégnée d'une solution de carbonate de potassium de telle sorte que, pour 100 parties de fer, il y ait 8 parties d'alcali exprimé en K₂O.

Le catalyseur, broyé à une grosseur de grains de 2-4 mm et séché à 110° pendant vingt-quatre heures dans un courant d'air, possède alors une teneur de 88 % en Fe^{III}. Il est ensuite soumis à la réduction à 300°, pendant une heure, avec un mélange formé de 75 % d'hydrogène et 25 % d'azote en utilisant une vitesse de gaz de 1,4 m (mesurée à froid). Le catalyseur possède alors un taux de réduction de 68 % en fer libre.

Si l'on utilise, en opérant avec une pression de synthèse de 30 atm et un débit de gaz de 100 volumes de gaz par volume de catalyseur et par heure pour la synthèse, avec du gaz à l'eau, ce catalyseur, on obtient, à 205°, un taux de transformation CO + H₂ de 60 %. La formation de méthane, en utilisant ce catalyseur, est comprise entre 4,5 et 6. Le rendement en composés oxygénés s'élève à 50 %, rapporté au produit liquide total.

Exemple 2. — Une solution formée de sulfate de fer et de sulfate de cuivre, qui contient, pour 100 parties de fer, 2 parties de cuivre et dont la concentration est de 45 parties de fer dans 1 000 par-

ties d'eau, est chauffée à 90° et soumise à la précipitation à chaud, en la versant dans une solution de carbonate de sodium à 75° (concentration 68 g CO₃Na₂ par litre), à une valeur du pH de 7,2. Pendant la précipitation, on fait passer, à travers l'appareil de précipitation, un courant d'air. La quantité d'air est de 650 litres pour 25 g de fer, le temps de soufflage de quatre minutes trente secondes. On ajoute ensuite, en agitant vivement, du carbonate de calcium, en quantité, exprimée en CaO, de 10 % calculé par rapport au fer présent. Tout de suite après, on élimine la liqueur-mère par filtration sous vide poussé et puis on lave d'abord avec une quantité d'eau de condensation bouillante correspondant à douze fois la quantité de fer présent. Finalement la masse de catalyseur est encore lavée 2 fois par mise en suspension dans une solution de carbonate d'ammonium qui contient, à l'état dissous, dans 1 500 cm³, d'abord 4 puis 10 g de carbonate d'ammonium. La teneur en soufre, après le dernier lavage, est de 0,05 %. Du fer total, 28,5 % est maintenant à l'état de Fe^{III}, le reste étant encore présent à l'état de Fe^{II}.

Le catalyseur est ensuite imprégné avec une solution de silicate de potassium de telle sorte que, pour 100 parties de fer, il y ait 3 parties de K₂O ainsi que 7,6 de SiO₂.

Le catalyseur, séché, pendant vingt-quatre heures, dans un tourbillon d'air et broyé à la dimension de grains de 1,5-3 mm, a une teneur en Fe^{III} de 91 % et est ensuite soumis à une réduction, à 305°, pendant quatre-vingt dix minutes, avec un mélange composé de 75 % de H₂ et 25 % de N₂ en utilisant des vitesses linéaires de gaz de 1,4 m (calculée à froid). Le taux de réduction s'élève à 35 %. Si l'on utilise ce catalyseur à une pression de synthèse de 10 atm, avec un débit de gaz de 100 volumes de gaz par volume de catalyseur et par heure, avec du gaz à l'eau (CO: H₂=1:1,2), on obtient, à 215°, un taux de transformation CO + H₂ de 66 %. Le produit liquide obtenu contient 40 % d'hydrocarbures bouillant au-dessus de 320°. Des composés oxygénés ne sont présents qu'en très faible quantité.

RÉSUMÉ

La présente invention a pour objet un procédé pour l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone en utilisant des catalyseurs au fer précipités à partir de solution de sulfate, procédé présentant les caractéristiques suivantes considérées isolément ou en combinaison :

1° On emploie des catalyseurs au cours de la précipitation desquels environ 10-50, de préférence 25-35 % du fer présent sont transformés à l'état de fer trivalent, tandis que le lavage du précipité obtenu est fait en utilisant des échangeurs d'ions, de préférence des composés ammoniacaux facile

ment solubles et, pendant le lavage, le séchage préliminaire et le séchage final, on réalise, par introduction abondante d'air, une oxydation plus poussée du fer divalent restant en fer trivalent de telle sorte que, à la fin, il y ait plus de 70 %, de préférence plus de 80 % du fer total à l'état de fer trivalent.

2° La concentration, en échangeur d'ions, de l'eau de lavage, est augmentée au cours du lavage.

3° L'eau de lavage est utilisée avec une teneur en échangeur d'ions de 0,2-20 % de préférence 0,2-2 %.

4° Pour obtenir un rendement aussi élevé que possible en composés oxygénés, les catalyseurs contiennent 2-15 %, de préférence 4-12 %, rapportés au Fe, d'alcali sous forme d'hydroxyde, oxyde, carbonate ou sels d'acides volatils ou décomposables.

5° L'hydrogénation de l'oxyde de carbone est conduite, en vue de l'obtention d'une teneur élevée en composés oxygénés dans les produits de synthèse, avec des catalyseurs qui présentent au moins 50 %, de préférence plus de 60 %, de leur teneur en fer sous forme de fer métallique.

6° Pour l'obtention de proportions aussi élevées que possible en hydrocarbures dans le produit de synthèse, on emploie, pour l'imprégnation des catalyseurs, des sels alcalins d'acide non volatils, par exemple les acides borique, phosphorique, silicique, tungstique etc; la proportion du composant acide étant supérieure à 1 % en poids, rapporté au fer, avantageusement plus de 10 %, et la quantité d'alcali comprise entre 1 et 10 %, conformément au but poursuivi 1-7 % en poids, calculé par rapport au fer.

7° On obtient une teneur élevée en hydrocarbures dans les produits de synthèse en utilisant des catalyseurs, qui présentent une teneur de moins de 50 % de préférence moins de 30 % en fer libre.

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

Par représentation :

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