

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.



BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 934.110

Transformation catalytique.

Société dite : STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 2 octobre 1946, à 14^h 35^m, à Paris.

Délivré le 7 janvier 1948. — Publié le 12 mai 1948.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 22 décembre 1945, aux noms de MM. James F. Black et Kenneth K. Kearby. — Déclaration du déposant.)

La présente invention se rapporte à la transformation catalytique des oxydes du carbone et de l'hydrogène de manière à former des produits synthétiques de valeur.

5 Plus particulièrement, elle se rapporte à un catalyseur et à un procédé opératoire perfectionnés pour la synthèse d'hydrocarbures normalement liquides et de composés oxygénés.

10 Les procédés classiques de synthèse des hydrocarbures peuvent être divisés en deux grandes classes d'après le type de catalyseur utilisé et la nature des produits de la réaction obtenus. L'une de ces classes comprend

15 les réactions effectuées au moyen de catalyseurs au cobalt, à des températures relativement basses, comprises entre environ 177 et 232° C. et sous des pressions relativement faibles comprises entre environ 1 et 10 at-

20 mosphères, et conduisant à la formation d'hydrocarbures solides et liquides comprenant en majeure partie des produits saturés paraffiniques, desquels on peut obtenir des combustibles pour Diesel et des huiles lubri-

25 fiantes très précieuses, mais seulement des combustibles pour moteur à indice d'octane faible. L'autre classe de procédés utilise des catalyseurs au fer à des températures plus élevées comprises entre environ 232 et 427° C.

30 et sous des pressions plus élevées comprises

entre 3 et 25 atmosphères, et conduit principalement à des produits non-saturés dont on peut tirer des combustibles pour moteur de grande valeur à indice d'octane satisfaisant. Dans cette classe de procédés on peut 35 parfois employer des pressions jusqu'à 100 atmosphères, ou même davantage, en particulier si on désire obtenir des rendements élevés en composés oxygénés. La présente invention se rapporte principalement aux 40 catalyseurs du type du fer utilisés dans ce type de réaction.

Les catalyseurs actifs au fer se préparent habituellement par réduction de divers minerais de fer ou d'oxydes de fer précipités, 45 aussi bien que par décomposition des fer-carbonyles. L'activité catalytique du fer peut être augmentée par addition de diverses substances activantes telles que divers composés des métaux alcalins ou des oxydes 50 de chrome, de zinc, d'aluminium, de magnésium, de manganèse, des métaux des terres rares et autres, en petites quantités, comprises entre 1 et 10 %. Les facteurs essentiels déterminant l'utilité d'un catalyseur au fer 55 sont le rendement total en produits liquides déterminé par l'activité (pourcentage de transformation) et la sélectivité (rapport des hydrocarbures en C³ et hydrocarbures supérieurs / C¹ et hydrocarbures supérieurs), la 60

formation des oléfines et la stabilité du catalyseur. C'est ainsi que les catalyseurs au fer sans substance activante ont une sélectivité moyenne de 0,5 environ, ce qui donne environ 140 à 150 cc. de produits liquides par m³ de CO et de H² consommé, qui contiennent environ 60 à 65 % d'oléfines dans la fraction en C⁴. Ces caractéristiques peuvent être améliorées par addition des activants classiques les plus actifs, tels que divers composés du potassium, en particulier le chlorure de potassium et le carbonate de potassium, de manière à obtenir une sélectivité jusqu'à 0,70 environ, ce qui donne environ 200 cc. ou moins de produits liquides par m³ de CO + H² consommé. L'amélioration de la formation des oléfines par les substances activantes classiques à base de métaux alcalins est très irrégulière. Si l'on considère que le rendement maximum théorique en hydrocarbures liquides qu'il est possible d'obtenir par m³ de gaz de synthèse, contenant une ou deux mols de H², par mol de CO est de 290 cc. de produit liquide pouvant contenir jusqu'à 100 % d'oléfines, dans la fraction en C⁴, on s'apercevra qu'il y a une place considérable pour une amélioration. Cependant, en dépit des abondants travaux de recherche réalisés dans le domaine de la synthèse catalytique, on n'a pas connaissance qu'avant la présente invention on ait réalisé un perfectionnement appréciable au delà des chiffres donnés ci-dessus. La présente invention concerne particulièrement cette amélioration.

La présente invention se propose principalement par conséquent, d'offrir un procédé de transformation catalytique de CO + H² assurant de meilleurs rendements de produits liquides améliorés.

Elle se propose encore d'offrir un catalyseur perfectionné pour la synthèse des hydrocarbures permettant la production de produits liquides de meilleure qualité avec de meilleurs rendements.

D'autres buts et avantages de l'invention apparaîtront par la suite.

On a découvert que ces buts pouvaient être atteints d'une manière tout à fait générale en effectuant la réaction de synthèse en présence d'un catalyseur comprenant du fer comme composé catalytiquement actif, et un

composé fluoré de potassium comme substance activante. Bien que le fluorure de potassium constitue l'activant préféré, on peut utiliser d'autres composés du fluor et du potassium, en particulier les fluorures complexes tels que le fluorure de potassium et d'aluminium, le fluorosilicate de potassium, etc. Le fer peut être employé à l'état d'oxyde, par exemple sous forme d'oxydes de fer jaune ou rouge, de minerais de fer comme les hématites, la limonite, la magnétite, etc. Le composé fluoré du potassium peut être présent en quantité de l'ordre de 0,1 à 10 %, de préférence environ 1 % de l'oxyde de fer.

Le catalyseur peut être préparé en humectant des oxydes de fer au moyen d'une solution aqueuse de fluorure de potassium de concentration appropriée, puis en séchant, et calibrant ou façonnant. Il peut être bon d'ajouter une petite quantité, par exemple 3 à 4 %, d'un liant pour faciliter l'opération du façonnage en pilules, et d'éliminer ensuite le liant par grillage du catalyseur à l'air, à température élevée comprise entre 427 et 650° C. Si on le désire, l'oxyde de fer imprégné peut être partiellement ou complètement réduit au moyen d'un gaz réducteur comme l'hydrogène pendant 2 à 6 heures à température élevée d'environ 315 à 760° C. On peut faire suivre la phase de réduction d'un traitement de frittage en atmosphère non-oxydante entre 536 et 980° C. environ. Un procédé typique convenant à la préparation du catalyseur perfectionné de la présente invention est donné ci-après. On mélange 340 gr. d'oxyde de fer rouge sous forme de pigment (à l'analyse : Fe₂O₃ = 99,90 %) avec une solution de 3,4 gr. de fluorure de potassium dans 160 cc. d'eau distillée de manière à former une pâte. Cette pâte est séchée à 177° C., mélangée avec 4 % d'un produit destiné à faciliter le façonnage (stéarates), mise en pilules, puis calcinée pendant 3 heures à 455° C. Les pilules sont réduites pendant trois heures au moyen de 1000V/V/h. d'hydrogène à 482° C., puis frittées en atmosphère d'hydrogène pendant quatre heures à 650° C.

Bien que le procédé ci-dessus décrit constitue la méthode préférée de préparation des catalyseurs de la présente invention, on a

trouvé que d'autres méthodes pouvaient être employées pour incorporer le composé du fluor et du potassium au catalyseur. C'est ainsi que lesdits catalyseurs peuvent être préparés par traitement du fer ou de l'oxyde de fer contenant un composé du potassium tel que KOH, CO³K², NO³K, etc., avec des produits fluorants comme F²H², FeF³, etc. Le fer peut aussi être traité tout d'abord par ces matières fluorantes pour introduire le fluor, puis imprégné au moyen de KOH, CO³K², NO³K, etc. La base de catalyseur contenant le composé de potassium peut être imprégnée au moyen de solutions aqueuses ou traitée au moyen de vapeurs d'agents fluorants volatils à une température comprise entre 100 à 500° C. Les matières fluorantes complexes comme les acides fluosiliciques ou leurs sels peuvent être utilisées, ainsi que les fluorures organiques gazeux. D'une manière tout à fait générale, la présente invention comprend le traitement des catalyseurs au fer ou au fer additionné de potassium comme substance activante au moyen d'une matière contenant du fluor capable d'introduire un composé du fluor et du potassium dans le catalyseur.

Pour la synthèse des hydrocarbures en

présence d'un catalyseur du type ci-dessus décrit, on peut employer les conditions habituelles dans la synthèse utilisant les catalyseurs au fer, c'est-à-dire une température comprise entre 225 et 450° C., de préférence entre 260 et 370° C., des pressions de l'ordre de 3 à 25 atm. environ, un rapport H²/CO de l'ordre de 0,6/1 à 3/1 et une vitesse spatiale d'environ 100 à 2500 vol. par vol. de catalyseur et par heure.

Les données suivantes montrent les avantages du présent procédé perfectionné et du catalyseur sur les procédés utilisant des catalyseurs au fer contenant, comme substance activante les composés classiques du potassium les plus actifs, comme le chlorure, le carbonate et le phosphate de potassium. Une série d'essais comparatifs effectués sur ces divers catalyseurs, préparés par des méthodes semblables à celle décrite dans l'exemple particulier décrit, dans les conditions de synthèse de 10 kg./cm² de pression, 200 V/V/h/ de vitesse spatiale, 0,8/1 à 1/1 de rapport H²/CO et les températures optima correspondant à chacun des catalyseurs, donne les résultats suivants dans une opération conduite avec un lit de catalyseur fixe.

TABEAU I.

CATALYSEUR (RÉDUIT À 482° C ET FRITTÉ À 650° AVANT LES ESSAIS)	TEMP. °C.	TRANSF. %	SÉLECTIVITÉ C ⁺ , C ⁺	RENDEMENTS EN C ⁺ cc/m ³ .	
				sur le gaz d'aliment.	sur CO + H ² consommés.
Fe ² O ³ rouge + 1 % KF.....	327	83	0,78	168	218
Fe ² O ³ rouge + 1 % KF (1).....	277	98	0,71	171	205
Fe ² O ³ rouge + 1 % CO ³ K ²	320	94	0,69	156	199
Fe ² O ³ rouge + 1 % KCl (2).....	270	96	0,62	139	180
Fe ² O ³ rouge + 1 % KCl (3).....	318	94	0,40	85	111
Fe ² O ³ rouge + 1 % PO ³ K ²	315	98	0,61	158	177
Fe ² O ³ rouge sans activant.....	318	83	0,49	100	142

1. Non fritté.
2. Non fritté; pression d'opération 10,5 kg./cm²; ce changement de pression n'affecte pas appréciablement le rendement.
3. Fritté à 700° C.

On remarquera des données ci-dessus que le présent procédé effectué en présence d'un catalyseur au fer contenant comme substance activante du fluorure de potassium, assure une amélioration considérable à l'égard de la sélectivité et des rendements en produits

liquides, qui dépassent ceux des procédés classiques de 10 à 50 %.

Les essais effectués aux températures optima de formation des oléfines, les autres conditions étant les mêmes que sur le tableau I, donnent les résultats suivants :

TABLEAU II.

CATALYSEUR (RÉDUIT À 482°C ET FRITÉ À 650°).	TEMPÉRATURE DE LA SYNTHÈSE.	% OLÉFINES EN	
		CS.	C ₂ .
Fe ² O ³ rouge 99 ⁽¹⁾ / ₁₀₀ , KF 1 ⁽²⁾ / ₁₀₀	349	91	94
Fe ² O ³ rouge 99 ⁽¹⁾ / ₁₀₀ , KF 1 ⁽²⁾ / ₁₀₀ (1).....	377	88	91
Fe ² O ³ rouge 99 ⁽¹⁾ / ₁₀₀ , CO ² K ² 1 ⁽²⁾ / ₁₀₀	315	87	83
Fe ² O ³ rouge 99 ⁽¹⁾ / ₁₀₀ , KCl 1 ⁽²⁾ / ₁₀₀ (1).....	260	68	69
Fe ² O ³ rouge 99 ⁽¹⁾ / ₁₀₀ , KCl 1 ⁽²⁾ / ₁₀₀ (2).....	318	72	—
Fe ² O ³ rouge 99 ⁽¹⁾ / ₁₀₀ , PO ⁴ K ³ 1 ⁽²⁾ / ₁₀₀	329	89	—
Oxyde de fer rouge pigment (1) (3).....	324	60	60

(1) Non frité.
(2) Frité à 705° C.
(3) Réduit à 538-595° C.

On notera que le catalyseur de la présente invention contenant comme substance active du fluorure de potassium donne les 5 pourcentages d'oléfines les plus élevés et est le seul des catalyseurs au fer essayés qui assure une augmentation considérable de la formation des oléfines en même temps que le maximum de sélectivité et le maximum de 10 rendement en produits liquides.

Pour ce qui concerne la formation des oléfines on a de plus découvert que la proportion d'oléfine produite au moyen d'un catalyseur au fer contenant comme substance 15 active du fluorure de potassium augmente quand on augmente la température de la

réaction pour atteindre un maximum à une température notablement plus élevée, de préférence de 575 à 275° C. plus élevée, que la température optimum pour la production 20 maximum de produits liquides. Ce phénomène est en opposition avec ce qu'on pouvait attendre d'après le comportement des catalyseurs au fer exempts de substances 25 actives. Des données à ce sujet sont données ci-dessous ; les températures inférieures inscrites correspondant approximativement à la production maximum de produits liquides pour les catalyseurs particuliers employés. 30

TABLEAU III

CATALYSEUR.	TEMP. °C.	TRANSP. %	PDS. % POLYMERES dans le liq. C ₂ .
Fe ² O ³ rouge sans activant.....	277	68	63
	288	82	58
	299	96	51
Fe ² O ³ rouge + 1 % KF.....	315	79	87
	332	83	89
	349	97	91

Si, par conséquent on désire obtenir une forte proportion d'oléfines, on préférera employer des températures de réaction supérieures à 327°, et de préférence entre 332 et 360° C. 35

La présente invention n'est pas limitée par une théorie quelconque du mécanisme du processus ou du catalyseur, non plus que

par les exemples qui n'ont été donnés qu'à 40 titre d'illustration.

RÉSUMÉ.

La présente invention se rapporte à la transformation catalytique des oxydes du carbone et de l'hydrogène, et plus particulièrement à un catalyseur et à une méthode 45

opératoire perfectionnée en vue de la synthèse des hydrocarbures normalement liquides et des composés oxygénés, et est caractérisée par les points suivants, considérés séparément ou en combinaisons.

- 5 1° On met en contact un gaz contenant CO et H² dans les proportions données par la synthèse et dans des conditions de synthèse avec un catalyseur comportant du fer
- 10 jouissant d'une activité favorisant la synthèse et une plus faible proportion d'une substance activante formée d'un composé fluoré du potassium ;
- 15 2° Ledit composé fluoré est un complexe de fluorure de potassium ;
- 3° Le catalyseur contient de 90 à 99,5 % d'un oxyde de fer et environ 0,1 à 10 % de fluorure de potassium ;
- 20 4° Ledit catalyseur formé d'un mélange d'oxyde de fer et d'un composé fluoré du potassium est soumis à la réduction à une température élevée au moyen d'un gaz réducteur avant d'être mis en contact avec CO + H² ;
- 25 5° On produit des hydrocarbures normalement liquides à partir de CO et de H² par synthèse catalytique en mettant en contact un mélange gazeux contenant environ 0,6 à 3 mols d'hydrogène par mol de CO à une

température comprise entre 260 et 370° C. 30 et sous une pression comprise entre 3 et 25 atm., avec un catalyseur comprenant environ 99 % d'un oxyde de fer et 1 % environ de fluorure de potassium ;

6° Ledit composé est soumis à un traitement réducteur au moyen d'un gaz réducteur à température élevée avant d'être mis en contact avec CO + H² ; 35

7° Ledit catalyseur est soumis à un traitement de frittage en atmosphère non-oxydante à température élevée avant d'être mis en contact avec CO + H² ; 40

8° On opère à une température notablement plus élevée que la température optimum de production de rendements maxima de produits liquides ; 45

9° La température de la réaction est de 5,5 à 27,5° C. plus élevée que ladite température optimum ;

10° Le composé fluoré est du fluorure de potassium ; 50

11° Le composé fluoré est un fluorure de potassium complexe.

Société dite :
STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY,
 Par procuration :
 STANNON, RINDY, BLONDELL et PONT.