

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.



BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 938.564

Perfectionnements à la préparation des catalyseurs de synthèse pour la synthèse des hydro-carbures.

Société dite : TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 30 décembre 1946, à 16^h 35^m, à Paris.

Déposé le 5 avril 1948. — Publié le 19 octobre 1948.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 4 janvier 1946, aux noms de MM. Roland Arthur Beck, Eugène Edward Sessel et Alfred John Milwaukee. — Déclaration du déposant.)

La présente invention est relative à la préparation et à l'utilisation d'un catalyseur de synthèse perfectionné du type à support, renfermant un métal tel que le cobalt ou le nickel pour la conversion de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène en hydro-carbures, hydro-carbures oxygénés et corps analogues.

La composition usuelle d'un catalyseur à support utilisé pour l'hydrogénation de l'oxyde de carbone peut se représenter de la manière suivante : 20 à 50 % d'un métal du groupe ferreux, tel que le fer, le cobalt ou le nickel ; 45 à 75 % d'une matière de support telle que le Miltex Cel ou l'alumine ; et de 1 à 10 % d'activateurs tels que la magnésie et la thorine. Un mélange de deux métaux du groupe ferreux peut constituer les 20 à 50 % du métal d'hydrogénation présent dans le catalyseur à support au lieu d'un métal unique.

La préparation des catalyseurs métalliques à support comprend en général la précipitation des constituants métalliques à partir d'une solution de leurs sels solubles, tels que les nitrates, au moyen du carbonate de sodium ou de potassium. Le procédé de préparation usuel consiste à dissoudre les quantités convenables de sels de l'élément

du groupe ferreux et des activateurs dans une suspension aqueuse de la matière de support insoluble. Après mélange intime de la suspension dans laquelle les sels solubles de l'élément du groupe ferreux et les activateurs sont dissous, on précipite les constituants métalliques en y ajoutant ou en les traitant par une solution alcaline telle que le carbonate de sodium. Après filtrage du précipité et séchage, on réduit partiellement ou complètement à l'état métallique l'élément du groupe ferreux qui est présent sous forme d'un composé insoluble par traitement au moyen d'hydrogène à température élevée.

On a déjà proposé d'utiliser des catalyseurs de synthèse du type à support contenant des composés d'un métal alcalin. En outre, il est possible que la présence de faibles quantités de métaux alcalins soit bienfaisante avec certains catalyseurs ferreux du type non supporté.

Contrairement aux enseignements de la technique antérieure, la demanderesse a découvert que la présence de quantités même faibles de composés de métaux alcalins dans les catalyseurs au cobalt et au nickel du type à support est nuisible. On obtient en effet des rendements quantitatifs

meilleurs et une vie plus longue du catalyseur lorsque ce type de catalyseur est sensiblement exempt de composés de métaux alcalins.

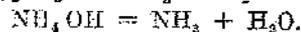
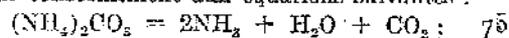
Il semble, en outre, qu'un composé de métal alcalin tel que le carbonate de sodium se trouve sensiblement obstrué par les sels précipités formés pendant la préparation du catalyseur. Ceci s'applique tout particulièrement au cas des catalyseurs au cobalt, et l'élimination complète du composé alcalin du carbonate par lavage est difficile. En outre, les lavages répétés nécessaires pour séparer les composés de métal alcalin entraînent une perte appréciable de certains parmi les activateurs de nature soluble tels que les composés du thorium.

Conformément à la présente invention, le procédé de préparation d'un catalyseur de synthèse du type à support, applicable notamment à la conversion de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène en hydro-carbures consiste à former une solution de nitrates d'un métal du huitième groupe de la classification périodique des éléments, cette solution renfermant une matière de support et des activateurs, à traiter cette solution par un composé alcalin de l'ammoniac de manière à former un précipité comprenant des carbonates métalliques et contenant ladite matière de support et lesdits activateurs, à sécher et enfin à réduire ce précipité par l'hydrogène à haute température, de manière à former un catalyseur solide à grande activité.

Le catalyseur obtenu conformément à la présente invention apporte une solution au problème posé par la découverte de la nocivité de la présence de faibles quantités de métaux alcalins sur les catalyseurs d'hydrogénation, du type à support de l'oxyde de carbone. Dans la mise en œuvre de l'invention, on utilise les composés alcalins de l'ammoniac tels que le carbonate d'ammonium ou l'hydrate d'ammonium pour assurer la précipitation des constituants métalliques à partir de la suspension de la matière de support dans laquelle ils peuvent être présents sous la forme de leurs sels solubles. Le carbonate d'ammonium et l'hydrate d'ammonium provoquent la précipitation des constituants métalliques sous la

forme de carbonates insolubles ou d'hydrates insolubles respectivement. Par exemple, dans un catalyseur qui comprend du cobalt en tant que métal d'hydrogénation, du Filter Cel en tant que matière de support ou véhicule et de l'alumine et de la thorine comme activateurs, le cobalt, l'aluminium et le thorium seront précipités par le carbonate d'ammonium sous forme de leurs carbonates insolubles à partir d'une solution de leurs nitrates solubles.

Pendant la réduction du catalyseur par l'hydrogène à une température comprise entre 260 et 427° C environ, le carbonate d'ammonium en excès qui y est occlus se décompose en constituants gazeux qui sont éliminés du catalyseur par le courant d'hydrogène réducteur. La décomposition du carbonate d'ammonium et de l'hydrate d'ammonium en constituants gazeux qui sont aisément séparés du catalyseur s'effectue conformément aux équations suivantes :



L'utilisation du carbonate ou de l'hydrate d'ammonium pour effectuer la précipitation des constituants métalliques avant la réduction supprime la nécessité d'effectuer plusieurs lavages pour enlever le métal alcalin et éviter la perte possible des activateurs solubles tels que les composés du thorium. Fait encore plus important, un catalyseur préparé au moyen du carbonate d'ammonium donne des rendements quantitatifs en produits hydro-carbonés liquides meilleurs de 20 % que ceux donnés par un catalyseur préparé au moyen de carbonate de sodium, même si l'on prévoit des moyens adéquats pour enlever efficacement le métal alcalin en excès par des lavages répétés.

Les exemples suivants permettront de comparer le procédé de préparation de la présente invention avec le mode de préparation classique des catalyseurs à support, ainsi que les rendements quantitatifs réalisés par l'utilisation de catalyseurs préparés suivant les deux procédés différents dans des conditions similaires. L'exemple 1 illustre le procédé classique de préparation d'un catalyseur à support, avec hydrogénation de l'oxyde de carbone, et indique le rendement obtenu en utilisant un tel cata-

lyseur dans les conditions opératoires optima spécifiées. L'exemple 2 illustre le procédé de préparation de l'invention tel qu'on l'a décrit, et signale le rendement obtenu grâce à ce procédé dans des conditions de conversion similaires à celles de l'exemple 1.

Exemple 1. — On ajoute à 5 litres d'eau 1.975 grammes de nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 26,1 gr. de nitrate de thorium $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 238,5 gr. de nitrate de magnésium $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 869 gr. de Filter Cel et on agite pendant 30 minutes pour réaliser la dissolution complète des nitrates des divers métaux. On précipite les constituants métalliques en ajoutant une quantité suffisante d'une solution de carbonate de sodium à 10 %. On filtre le précipité et on le lave 10 fois en l'agitant avec des volumes d'eau de 5 litres à chaque lavage. On sèche la matière filtrée à 120°C jusqu'à ce qu'un échantillon séparé chauffé à 538°C présente une perte totale de 2 % en poids; on broie ensuite la matière jusqu'à une finesse de 16 mailles au cm. et on en fait des boulettes dans des matrices de 3,18 mm. Ces boulettes de catalyseur de 3,18 mm. sont placées dans un appareil de réaction et réduites par l'hydrogène pur à un débit-volume spécifique (c'est-à-dire le volume de gaz, mesuré à $15,5^\circ\text{C}$ et à la pression atmosphérique par volume de catalyseur par heure) égal à 100. La durée du traitement par l'hydrogène est de 24 heures et le traitement est effectué à 350°C environ. Après ce traitement de réduction, le catalyseur réduit présente la composition suivante :

	% poids
40	—
	Co 34,3
	MgO 2,1
	ThO ₂ 0,5
	Filter Cel 62,8
45	Na ₂ CO ₃ 0,3

On conditionne le catalyseur ayant la composition ci-dessus en le traitant par du gaz de synthèse en commençant à 150°C environ et en élevant progressivement la température pendant 6 heures environ jusqu'à la température à laquelle se produit la transformation catalytique de l'hydrogène

et de l'oxyde de carbone en hydro-carbures. On fait passer du gaz de synthèse contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène dans le rapport moléculaire de 1 à 2 à la pression atmosphérique à travers le lit de catalyseur à un débit-volume spécifique de 100 et à une température d'environ 200°C . Pour la transformation catalytique, on utilise une opération à lit fixe sans recirculation des gaz de queue. On obtient un rendement quantitatif de 135 gr. d'hydro-carbures liquides debutanisés par m³ de gaz de synthèse à la suite de la transformation catalytique conduite de la manière ci-dessus.

Exemple 2. — On ajoute à 5 litres d'eau 1.975 gr. de nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 26,1 gr. de nitrate de thorium $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 238,5 gr. de nitrate de magnésium $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 869 gr. de Filter Cel et on agite pendant 30 minutes pour assurer la dissolution complète des divers nitrates. On précipite les constituants métalliques en ajoutant une quantité suffisante d'une solution de carbonate d'ammonium à 10 %. On filtre le précipité et on le lave en l'agitant avec un volume de 5 litres d'eau. On sèche la matière à 121°C jusqu'à ce qu'un échantillon séparé, chauffé à 538° environ, présente une perte de poids total de 20 %. On broie la matière jusqu'à une finesse de 16 mailles au cm. et on en fait des boulettes dans des matrices de 3,18 mm. Ces boulettes de catalyseur de 3,18 mm. sont placées dans un appareil de réaction et réduites par de l'hydrogène pur à un débit-volume spécifique de 100. La durée du traitement par l'hydrogène est de 24 heures et sa température de 349° environ. Après ce traitement de réduction, le catalyseur réduit offre la composition suivante :

	% poids	
	—	
	Co 32,0	
	MgO 3,0	
	ThO ₂ 1,0	
	Filter Cel 64,0	100

On conditionne le catalyseur de cette composition en le traitant par du gaz de synthèse en partant de 150° environ et en élevant régulièrement la température sur

une période d'environ 8 heures jusqu'à la température à laquelle se produit la transformation catalytique de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone en hydro-carburcs.

5 On fait passer du gaz de synthèse contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène dans le rapport moléculaire de 1 à 2, à la pression atmosphérique, à travers le lit de catalyseur, à un débit volumétrique spécifique de 100 et sous une température 10 de 200°. Pour la conversion catalytique on utilise une opération à lit fixe, sans recirculation des gaz de quene. On obtient à la suite de la conversion catalytique conduite 15 de cette manière un rendement quantitatif de 161 gr. d'hydro-carbures liquides débun-tanisés par m³ de gaz de synthèse.

L'invention concerne particulièrement la 20 préparation et l'utilisation des catalyseurs au cobalt du type à support. Cependant on envisage son application éventuelle aux catalyseurs de synthèse renfermant d'autres métaux du groupe VIII de la classification 25 périodique.

En comparant les compositions des cata- 30 lyseurs ci-dessus, on peut remarquer que le catalyseur préparé en utilisant le carbonate d'ammonium comme agent de pré- 35 cipitation contient une plus forte proportion d'acteurs. Cet écart dans les compositions ne suffit pas à expliquer l'amélioration des résultats obtenus en utilisant le catalyseur préparé suivant le procédé de l'invention. Par exemple, il y a 1 % de 40 thorine dans le catalyseur précipité par le carbonate d'ammonium et 0,5 % dans le catalyseur précipité par le carbonate de sodium. La différence entre les compositions finales est réalisée en éliminant les 45 plusieurs lavages dans le mode de préparation décrit suivant l'invention. Ces plusieurs lavages, d'ordinaire au nombre de dix environ, ont pour effet de dissoudre une partie importante des acteurs et de 50 les séparer ainsi du catalyseur. L'écart entre les compositions du catalyseur met en vive lumière l'un des avantages du mode de préparation utilisant le carbonate d'ammonium en tant qu'agent de précipitation, à savoir le fait que les acteurs tels que la thorine ne sont pas perdus.

On peut aussi utiliser pour réaliser la

précipitation des carbonates métalliques l'hydrate d'ammonium ou un mélange gazeux d'ammoniac et de gaz carbonique, 55 cependant le carbonate d'ammonium constitue l'agent de précipitation préféré.

Le mode de préparation décrit suivant l'invention est applicable à la préparation 60 des catalyseurs à support, dont la composition est à peu près la suivante : de 20 à 50 % d'un élément du 8^e groupe tel que le cobalt, de 45 à 75 % d'une substance de support telle que le Filter Cel et de 2 à 10 % d'acteurs tels que la magnésie 65 et la thorine. Après préparation, le catalyseur peut être mis en boulettes pour être utilisé dans une conversion catalytique du type à lit fixe, ou peut être broyé de manière à réaliser une répartition des fineses 70 de particules qui soit avantageuse en vue de son utilisation dans la conversion catalytique du type à lit fluidifié.

La durée du traitement par l'hydrogène par lequel le métal du 8^e groupe est réduit 75 sensiblement à l'état métallique est de préférence de l'ordre de 20 à 24 heures, mais elle peut varier entre 12 et 30 heures. Des températures dans la marge de 315 à 427° peuvent être utilisées lors de ce traitement 80 par l'hydrogène, mais la marge de température préférée est entre 343 et 371°. Des débits volumétriques spécifiques de 75 à 300 peuvent être utilisés, mais le débit préféré est d'environ 100. 85

Dans l'hydrogénation de l'oxyde de carbone pour former des hydrocarbures ou des hydrocarbures oxygénés en utilisant le catalyseur préparé suivant le procédé de l'invention, on peut utiliser une température 90 de réaction comprise entre 163 et 343° suivant le type d'opération et le métal d'hydrogénation utilisé. Ainsi, par exemple, la marge de températures préférée pour un catalyseur au cobalt préparé par le procédé 95 de l'invention est de 190 à 210° en utilisant une transformation catalytique à lit fixe.

Il est possible d'orienter la transformation catalytique faisant usage du catalyseur visé, vers l'obtention de produits oxygénés 100 en faisant appel à des pressions élevées, par exemple de l'ordre de 17,5 à 350 kg. par cm². D'une façon générale, on peut utiliser, dans l'hydrogénation de l'oxyde de carbone

pour l'obtention des produits désirés, des pressions allant depuis la pression atmosphérique jusqu'à 70 kg. par cm².

Bien entendu, on peut apporter à l'invention telle qu'on l'a exposée de nombreuses modifications et variantes sans s'écarter de son esprit, ni sortir de son cadre.

RÉSUMÉ.

10 La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un catalyseur de synthèse du type à support ou à véhicule, convenant tout particulièrement à la transformation de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène en hydrocarbures, procédé caractérisé par les points suivants pris isolément ou en combinaison :

15 a. On forme une solution de nitrates d'un métal du 8^e groupe de la classification périodique des éléments, cette solution contenant une matière de support et des activateurs, on traite cette solution par un composé alcalin de l'ammoniac pour former un précipité comprenant des carbonates métalliques et contenant ladite matière de support et les activateurs, on sèche et on réduit ce précipité par l'hydrogène à haute température pour former un catalyseur solide actif ;

20 b. On lave ledit précipité par l'eau avant de le sécher et de le réduire ;

25 c. On sèche et on réduit le précipité par l'hydrogène à 350° C environ, avec un débit horaire de 100 volumes environ d'hydro-

gène mesuré à la température et à la pression ordinaires pour 1 volume du précipité ;

d. Ledit métal du 8^e groupe du système périodique est le cobalt ;

e. La matière de support est le Filter Cel et les activateurs sont la magnésie et la thorine ;

f. Le composé alcalin de l'ammoniac utilisé pour former un précipité comprenant des carbonates métalliques est le carbonate d'ammonium.

L'invention vise aussi à titre de produit industriel nouveau un catalyseur de synthèse du type à support obtenu par le procédé susvisé, et caractérisé notamment en ce qu'il comprend environ 32 % de cobalt, 64 % de Filter Cel, 3 % de magnésie et 1 % de thorine environ.

Enfin, l'invention vise un procédé d'hydrogénation de l'oxyde de carbone pour produire des hydrocarbures, des hydrocarbures oxygénés et des composés analogues, procédé qui consiste notamment à maintenir un catalyseur à support du type susvisé dans une zone de réaction et à faire passer de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène en contact avec lui dans des conditions de conversion pour obtenir les produits désirés.

Société dite :

TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION.

Par procuration :

D.-A. CASALONGA.