

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 938.605



Catalyseur et procédé pour la synthèse de composés organiques.

Société : UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 2 septembre 1946, à 16^h 36^m, à Paris.

Délivré le 12 avril 1948. — Publié le 20 octobre 1948.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 31 mai 1939, au nom de M. Charles Lamar Thomas. — Déclaration du déposant.)

L'invention est relative à un catalyseur et à un procédé pour la synthèse de composés organiques tels que les hydrocarbures, les alcools, les aldéhydes et autres, par réaction de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène.

Plus spécialement, l'invention est relative à des perfectionnements à la synthèse des hydrocarbures de l'essence de pétroles, et des hydrocarbures à point d'ébullition plus élevés, à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, les hydrocarbures ainsi produits ayant une plus grande valeur comme combustible liquide, que ceux produits par les méthodes habituelles.

La demanderesse a mis au point un procédé pour transformer un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène, tel qu'il s'en produit dans la réaction de formation du gaz à l'eau, en des hydrocarbures gazeux et liquides ainsi qu'en d'autres produits organiques. Les produits de cette réaction sont constitués principalement par des hydrocarbures aliphatiques, en majeure partie de la série paraffinique, bien qu'ils puissent contenir 20 à 30 % d'hydrocarbures de la série éthylénique. Outre l'essence de pétrole, il se forme également des huiles à point d'ébullition plus élevé et des cires à haut point de fusion.

En réglant convenablement les conditions de la réaction, on peut obtenir d'autres composés organiques y compris des alcools, des aldéhydes et produits similaires.

Les catalyseurs utilisés dans les procédés connus sont habituellement choisis parmi les métaux du groupe VIII de la classification périodique, activés par la thorine. Ces catalyseurs qui consistent ordinairement en un composé de fer, de cobalt et/ou de nickel et de thorine, sont obtenus en précipitant les oxydes métalliques sur du kieselgühr, puis en les réduisant par l'hydrogène.

Les produits obtenus par les procédés connus étant des hydrocarbures en chaîne, la partie utilisable comme combustible a de faibles qualités anti-détonantes, et doit être traitée de façon quelconque, par exemple par cracking ou recombinaison, pour améliorer son indice d'octane. L'invention présente des perfectionnements grâce auxquels on peut obtenir des combustibles à indice d'octane amélioré, par le procédé de synthèse direct en ajoutant simplement au produit catalytique ci-dessus indiqué, une deuxième masse catalytique qui fonctionne comme un catalyseur réalisant une isomérisation et un cracking.

Ainsi, le catalyseur, perfectionné selon l'invention, comprend un composé hydrogénéant consistant essentiellement en thorine et en au moins un des métaux du groupe VIII de la classification périodique, en combinaison avec un composé d'isomérisation et de cracking constitué essentiellement de silice additionnée d'une faible proportion d'alumine et/ ou de zircone.

Dans une réalisation particulière, l'invention comprend la transformation de mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène en composés organiques tels que des hydrocarbures gazeux et liquides contenant une quantité importante de produits combustibles, en mettant en contact ces mélanges avec une masse catalytique constituée par un catalyseur d'hydrogénation consistant essentiellement en thorine et en au moins des métaux du groupe VIII de la classification périodique, en combinaison avec un composé d'isomérisation et de cracking consistant en un mélange calciné de silice précipitée, additionnée d'une faible proportion d'alumine et/ ou de zircone précipitée et sélectionnée.

Selon une variante de l'invention la masse catalytique utilisée habituellement pour effectuer la synthèse (et qui consiste en un ou plusieurs métaux réduits qui peuvent être le fer, le cobalt et/ ou le nickel déposés sur du kieselgühr et activés par la thorine) et ci-après désignée comme l'agent d'hydrogénation, peut être mécaniquement mélangé avec une deuxième masse catalytique ci-après désignée comme l'agent d'isomérisation et de cracking. D'autres métaux tels que le cuivre et/ ou des oxydes métalliques tels que les oxydes du manganèse et de l'aluminium peuvent être ajoutés en quantité relativement faible à l'agent d'hydrogénation.

Bien que le catalyseur d'isomérisation et de cracking puisse contenir des terres qui lui sont naturellement adjointes et qui ont été traitées par des acides ou par d'autres produits afin d'accroître leur activité, on préfère utiliser dans ce catalyseur combiné une masse catalytique consistant en silice-alumine, silice-alumine-zircone, silice-zircone, silice-alumine-thorine ou autres com-

binaisons analogues. Une telle masse peut être obtenue en précipitant la silice et le composé d'oxyde ou hydrogel, soit simultanément, soit séparément, puis à en effectuer le mélange et le lavage de telle façon que les composés de métaux alcalins soient complètement éliminés.

Les composants de la masse catalytique selon l'invention, peuvent alors être agglutinés et mis sous forme de boulets ou sous d'autres formes. Ordinairement, on prépare ce catalyseur de la façon suivante :

Le composé d'hydrogénation est préparé par précipitation des hydrates des métaux sur du kieselgühr ou sur une matière siliceuse similaire. Ordinairement on effectue une suspension de kieselgühr dans une solution aqueuse contenant des sels métalliques tels que des mélanges de chlorure de cobalt, de chlorure ferrique et une faible quantité de nitrate de thorium. On fait généralement une pâte épaisse avec ces composés qui est ensuite ajoutée à une solution d'un hydrate ou d'un carbonate alcalin, de façon à précipiter les métaux sur le kieselgühr sous forme d'hydrates ou de carbonates basiques correspondants. Le mélange de précipité et de kieselgühr est lavé à l'eau, filtré et séché. Le composé d'isomérisation et de cracking est préparé sous forme pulvérulente en une opération distincte. Les poudres des deux composés sont mélangées intimement et mises sous forme de boulets, de sphères, ou autres formes, puis calcinées au-dessus de 400° C. Le composé ainsi formé est réduit par l'hydrogène à une température supérieure à 200° C., de façon à réaliser la masse catalytique finale selon l'invention.

Selon une autre variante, la masse spéciale silice-alumine, silice-zircone ou silice-alumine-zircone qui constitue le catalyseur d'isomérisation et de cracking de la masse catalytique, est préparée de la façon indiquée ci-dessus, puis les oxydes des matières constituant le catalyseur d'hydrogénation de la masse catalytique sont précipités sur le premier composé. Dans ce cas on préfère utiliser l'ammoniaque comme agent précipitant. Le mélange est filtré, lavé et séché, et mis sous la forme voulue, puis calciné. Le mélange est ensuite réduit par

l'hydrogène avant d'être utilisé pour la synthèse.

Lorsqu'on emploie des terres, du type de l'argile activée chimiquement comme composé d'isomérisation et de cracking, les deux composants, du catalyseur peuvent être réunis d'une façon analogue à celle utilisée lorsqu'on utilise une masse de silice-alumine de silice-zircone ou de silice-alumine-zircone.

Selon une autre variante, les composants du catalyseur, selon l'invention, peuvent être préparés ainsi qu'il a été décrit ci-dessus, en opérations distinctes, puis mis sous forme de boulets. Ces boulets sont ensuite calcinés séparément, mélangés et soumis à l'action de l'hydrogène dans des conditions réductrices, avant d'être utilisés pour la synthèse.

Une autre variante consiste à utiliser des couches alternées de chacun des composants, ces couches étant déposées dans un même tube de réaction ou une même chambre de réaction. Par exemple, le composant d'isomérisation et de cracking peut constituer l'une des couches, sur laquelle on dépose une couche du composant d'hydrogénation, suivie d'une autre couche du composant d'isomérisation et de cracking, et ainsi de suite jusqu'à ce que la chambre soit remplie. Ordinairement les composés métalliques du catalyseur sont formés *in situ* en chargeant d'abord les chambres de réaction avec un mélange du composant d'isomérisation et de cracking et du composant, non réduit, d'hydrogénation, puis en réduisant les oxydes de ce dernier pour les transformer en métaux correspondants. Les différentes méthodes ci-dessus ne sont pas nécessairement équivalentes. L'une peut être préférable à l'autre selon les circonstances.

En utilisant ce procédé pour la fabrication d'hydrocarbure la température nécessaire se place dans la zone allant de 175 à 300° C. environ. Le rapport d'oxyde de carbone à hydrogène est ordinairement d'environ 1/2, bien que cette valeur ne doive en aucune façon être considérée comme une valeur exacte. Le gaz à l'eau préparé à partir du charbon, et consistant en environ deux parties d'oxyde de car-

bone pour quatre parties d'hydrogène et une de charbon, s'est montré très satisfaisant. La composition du mélange d'hydrocarbures obtenu par ce procédé peut être modifiée en faisant varier le rapport des gaz qui réagissent par exemple, on accroit la production des carbures éthyléniques en diminuant la quantité d'hydrogène.

Il est essentiel que, pour la vie du catalyseur et les caractéristiques des hydrocarbures produits, la teneur en soufre des gaz de la réaction soit maintenue à un minimum. Le soufre peut être éliminé des gaz par les méthodes connues, par exemple en les traitant par des oxydes de métaux tels que le fer, ou bien en les traitant avec des amines, telles que la triéthanolamine, la diéthanolamine et la tripropanolamine; des solutions de phosphate tri-potassique ont aussi été utilisées dans ce but. Le catalyseur s'épuise périodiquement et peut être réactivé en en extrayant les produits cireux qui s'y sont déposés, par des solvants. Le catalyseur peut avoir besoin de réactivations supplémentaires de temps en temps ce que l'on fait en le chauffant en présence d'air pour en enlever les dépôts carbonés, le catalyseur étant alors à nouveau réduit par l'hydrogène avant utilisation.

Ce procédé de synthèse peut être appliqué à la pression atmosphérique, bien que l'emploi de pressions plus élevées donne des avantages certains, tels qu'une meilleure transmission de la chaleur. Bien qu'un accroissement de pression change le rapport des produits formés dans une certaine mesure, on emploie généralement des pressions allant de 5 à 25 atm.

Si la teneur en hydrogène est trop augmentée, il en résulte une production plus importante de méthane, bien que le degré de saturation des hydrocarbures produits soit accru. La production de méthane peut être réduite, dans le cas d'une teneur élevée en hydrogène, en réduisant la température de réaction.

Les exemples suivants sont donnés afin d'illustrer la grande utilité du catalyseur et du procédé selon l'invention, mais ne doivent pas être considérés comme limitant l'invention au mode d'exécution décrit.

Exemple 1. — On fait passer du gaz à

l'eau produit par la réaction de la vapeur d'eau sur du coke, et contenant approximativement deux parties d'oxyde de carbone, quatre parties d'hydrogène et une

5 partie d'acide carbonique, sur un catalyseur préparé de la façon suivante :
 Un gel de silice est obtenu par précipitation d'une solution de silicate de soude par l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que
 10 le mélange soit devenu acide au papier de tournesol. A ce mélange on ajoute 10 molécules-grammes pour cent de chlorure d'ammonium. On ajoute de l'ammoniaque en quantité suffisante pour précipiter
 15 l'oxyde. Le mélange est filtré, séché à 149° C. broyé, jusqu'à ce qu'il passe au tamis « 30 mailles » ayant des trous de 0,59 mm. puis lavé avec une eau à laquelle on a jointé une faible quantité d'acide
 20 chlorhydrique, jusqu'à ce que la masse soit complètement débarrassée des sels alcalins. Cette masse constitue le composant d'isomérisation et de cracking du catalyseur final.

25 Le composant d'hydrogénation du catalyseur est préparé de la manière suivante :

On réalise une suspension de kieselgühr dans une solution aqueuse de chlorure de cobalt, de chlorure ferrique et d'une faible
 30 quantité de nitrate de thorium de façon à former une pâte épaisse. On précipite les hydrates correspondants en ajoutant à la pâte, et en remuant, une solution de potasse. Le produit est ensuite lavé jusqu'à
 35 ce qu'il soit complètement exempt d'ions chlore, puis séché. On mélange le composant d'isomérisation et de cracking à cette masse, et le mélange est comprimé sous forme de boulets qui sont soumis à l'action
 40 de l'hydrogène à une température de 250° C.

On met le gaz à l'eau en contact avec le catalyseur à une température de 190° C., et à une pression voisine de la pression atmosphérique. Les hydrocarbures liquides sont
 45 recueillis, et la partie de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone non transformée est remise en contact avec la masse catalytique. Les hydrocarbures dont les points d'ébullition sont situés à la même zone de température que ceux des carburants pour moteurs sont séparés. Le rendement est de

145 gr. par mètre cube de gaz utilisé. L'indice d'octane de la partie pouvant servir de combustible était de 65, tandis que l'indice correspondant du produit obtenu par la méthode usuelle est de 20.

Exemple 2. — Le catalyseur utilisé dans cet exemple est préparé de la même manière que pour l'exemple précédent, sauf
 60 que le composant d'isomérisation et de cracking contenait en outre quatre molécules-grammes pour cent de zircona précipitée. Les composants en poudre sont mélangés pour former le mélange catalytique
 65 de l'invention, séchés et mis en forme de boulets, puis utilisés comme dans l'exemple 1. Dans ce cas, on obtient 142 gr. d'hydrocarbures par mètre cube de gaz. L'indice d'octane de la fraction d'essence est de 62.

70 Dans les exemples précédents, le rendement en hydrocarbures liquides est augmenté par rapport au rendement obtenu avec les masses catalytiques habituelles. De plus, la quantité d'hydrocarbures bouillant dans
 75 la gamme des points d'ébullition des essences, est augmentée de 15 % environ. Le résultat le plus intéressant est le pouvoir antidétonant très amélioré de l'essence obtenue par ce procédé.

80 Naturellement l'invention n'est nullement limitée aux modes d'exécution décrits qui n'ont été choisis qu'à titre d'exemple.

RÉSUMÉ.

L'invention a principalement pour objet:
 1° Un catalyseur pour la synthèse de composés organiques, ledit catalyseur étant remarquable notamment par les caractéristiques suivantes considérées séparément ou
 90 en combinaisons :

a. Il comporte un constituant jouant le rôle de catalyseur d'hydrogénation consistant essentiellement en thorine et en au moins un des métaux du groupe VIII de la classification périodique, en combinaison
 95 avec un constituant jouant le rôle de catalyseur d'isomérisation et de cracking, formé de silice additionnée d'une faible proportion d'alumine et/ ou de zircona ;

100 b. Le constituant catalyseur d'isomérisation et de cracking consiste essentiellement en un mélange de silice précipitée additionnée d'une faible proportion d'un au moins

des oxydes du groupe comprenant l'alumine précipitée et la zircone précipitée ;

5 c. Le constituant catalyseur d'isomérisation et de cracking consiste en un mélange calciné d'un gel de silice et d'un gel d'alumine et/ ou d'un gel de zircone, ledit mélange étant exempt de composés de métaux alcalins ;

10 d. Le catalyseur se compose d'un mélange effectué mécaniquement de particules du constituant jouant le rôle de catalyseur d'hydrogénation et du constituant jouant le rôle de catalyseur d'isomérisation et de cracking, produits séparément ;

15 e. Le catalyseur consiste en particules du constituant jouant le rôle de catalyseur d'isomérisation et de cracking sur lesquelles le constituant jouant le rôle de catalyseur d'hydrogénation a été déposé par
20 précipitation ;

f. Le catalyseur est fabriqué en déposant le constituant jouant le rôle de cataly-

seur d'hydrogénation sur un support siliceux, puis intimement mélangé avec le constituant jouant le rôle de catalyseur
25 d'isomérisation et de cracking, le mélange résultant étant mis en forme par compression ;

g. Le catalyseur est fabriqué en traitant par l'hydrogène, une combinaison du con-
30 tituant catalyseur d'isomérisation et de cracking avec le constituant catalyseur d'hydrogénation sous sa forme d'oxyde, cette réduction étant effectuée avant d'utiliser le catalyseur pour la synthèse des
35 composés organiques.

2° Un procédé de synthèse d'hydrocarbures par la réaction de l'oxyde de carbone sur l'hydrogène en présence du catalyseur ci-dessus. 40

Société : UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY.

Par procuration :
Cabinet Lavoix.