

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.



## BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 943.408

## Catalyseurs fluidifiés.

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

Demandé le 18 mars 1947, à 14<sup>h</sup> 55<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 4 octobre 1948. — Publié le 8 mars 1949.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 19 septembre 1946, au nom de M. Charles N. KIMBERLIN jr. — Déclaration du déposant.)

La présente invention a trait aux catalyseurs et aux procédés pour leur préparation. Plus spécialement, elle a trait à un catalyseur au cobalt pouvant servir à la production d'hydrocarbures à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène par une réaction synthétique.

On ne connaît pas beaucoup de catalyseurs utiles à la synthèse des hydrocarbures employant l'oxyde de carbone et l'hydrogène comme réactifs. Il existe deux catalyseurs qui, jusqu'ici ont été employés avec succès, à savoir le cobalt et le fer métallique. Le catalyseur au cobalt est généralement employé avec un agent d'espacement ou de support alors que le fer s'emploie sans support. La présente invention a trait aux procédés de préparation d'un catalyseur au cobalt.

D'habitude, le catalyseur au cobalt se prépare en incorporant du cobalt et de l'oxyde de thorium, ce dernier servant d'activant, dans un support tel que du kieselguhr ou un argile. En général, le catalyseur fonctionne assez bien quand il est employé dans un lit fixe sous forme de granules ou de boulettes. Toutefois on a trouvé que le cobalt tend à se séparer du support lorsque le catalyseur est employé sous forme d'une poudre fine dans une opération comportant

un lit du type fluidifié. On a trouvé que le cobalt peut être lié fixement au support en incorporant à la composition du catalyseur un liant tel que du silicate de sodium ou de potassium, et tout ceci sera plus amplement expliqué plus loin.

En conséquence, le but de la présente invention est de préparer un catalyseur contenant du cobalt apte à servir à synthétiser des hydrocarbures à partir d'un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène dans lequel le catalyseur au cobalt ne se séparera pas du support mais lui demeurera fortement adhérent.

Des exemples spécifiques expliquant comment on peut préparer ce catalyseur perfectionné vont maintenant être donnés.

*Exemple 1.* — Une solution contenant du cobalt et du nitrate de thorium est chauffée à environ 93° C puis ajoutée, en l'agitant, à une solution de carbonate de sodium, également chauffée à environ 93° C, dans le but de convertir le cobalt et le thorium en carbonates. De l'argile bentonitique finement divisé est alors remué dans le mélange. Les proportions sont choisies de telle façon que le catalyseur séché final contiendra pour cent en poids de cobalt calculé comme métal, 5 pour cent d'oxyde de thorium également calculé comme métal, le restant cons-

tituant le support d'argile. La quantité de carbonate de sodium employée doit, naturellement, être suffisante pour accomplir le résultat désiré et, de préférence, il vaudra mieux avoir un excédent d'environ 10 pour cent de carbonate de sodium. Le mélange d'argile et de carbonates cobalt et de thorium est filtré alors qu'il est encore chaud et lavé à l'eau chaude jusqu'à ce qu'il soit exempt de sels solubles. Le mélange est ensuite séché et convient, après réduction, pour servir de catalyseur sous forme de boulettes ou de granules d'une dimension d'environ 2.000 à 3.000 microns dans une opération comportant un lit du type fixe. La réduction se fait en plaçant le catalyseur dans le réacteur et en le traitant à la pression atmosphérique pendant environ 4 heures à 370° C avec du gaz hydrogène à la grande vitesse de 1.000 volumes par volume par heure ou davantage. Dans cette opération, le cobalt est converti en métal et le thorium est converti en oxyde. Afin d'effectuer la réaction synthétique, la température est réduite à 176 à 230° C, et on fait passer environ 100 volumes par volume par heure de gaz de synthèse, consistant en deux volumes d'hydrogène pour chaque volume d'oxyde de carbone, sur le catalyseur à la pression atmosphérique. Toutefois, lorsqu'on essaie de se servir de ce catalyseur sous forme d'une poudre d'une dimension d'environ 20 à 80 microns dans un lit fluidifié, on s'aperçoit que la matière catalytique active se sépare des particules du support et qu'elle est entraînée en dehors du réacteur avec le courant gazeux. Il en résulte que l'activité du catalyseur qui reste dans le réacteur décline rapidement. Un autre désavantage est dû au fait que les particules d'argile elles-mêmes ont tendance à se briser en se séparant par attrition, formant des particules plus petites inférieures à 20 microns, lesquelles sont facilement enlevées du réacteur par le courant gazeux.

*Exemple 2.* — Comme dans l'exemple 1, les carbonates de cobalt et de thorium sont précipités à chaud, mélangés à un support d'argile, filtrés et lavés pour les rendre exempts de sels solubles. A ce stade, on ajoute une solution de silicate de sodium ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,25\text{SiO}_2$ ) que l'on incorpore intime-

ment de manière à former une composition homogène. La quantité de silicate de sodium ajoutée est de 5 à 15 pour cent en poids du total de la composition de catalyseur, c'est-à-dire de l'argile, le cobalt et l'oxyde de thorium. Le mélange est séché, réduit et peut être utilisé, si on le désire, dans un lit fixe sous forme de boulettes ou de granules. Toutefois, après broyage en une poudre à particules de dimension de 20 à 80 microns, ce catalyseur convient éminemment pour servir dans une opération comportant un lit du type fluidifié. Le silicate de sodium, tout en étant suffisamment poreux pour permettre la diffusion facile des gaz réactifs dans le catalyseur, lie effectivement la matière catalytique active au support. Il diminue également beaucoup la tendance à la désintégration des particules du support elles-mêmes.

Bien que cette invention ne soit pas limitée aux détails spécifiques indiqués dans les exemples ci-dessus, car ces derniers servent simplement à illustrer cette invention, néanmoins, en ce qui concerne la composition du catalyseur, le pourcentage de cobalt et d'oxyde de thorium dans la composition finale ne doit pas être très différent de ceux indiqués dans les exemples. En ce qui concerne le cobalt, la gamme permise s'étend de 25 à 40 pour cent en poids et l'oxyde de thorium peut varier de 2 à 7 pour cent, les deux étant calculés comme métal. Il faut aussi faire remarquer qu'une petite quantité de nickel est désirable dans la composition du catalyseur, c'est-à-dire que de 0 à 1 pour cent de nickel donne de bons résultats. Bien souvent il y a suffisamment de nickel présent, sous forme d'impureté, dans le cobalt pour fournir la quantité nécessaire ; mais, si non, la composition du catalyseur devra comprendre de 1/2 à 1 pour cent de nickel.

Le silicate de sodium s'obtient sous la forme de solutions ou de verres solubles dans lesquels le rapport moléculaire d'oxyde de sodium à la silice peut varier de 2 à 1 à 1 à 3,9. N'importe lesquelles de ces matières peuvent être utilisées dans la préparation des catalyseurs. Toutefois on préfère employer les silicates les plus siliceux, c'est-à-dire ceux présentant un rapport moléculaire d'oxyde de sodium à la silice de l'ordre

de 1 : 3 à 1 : 3,9. On peut aussi employer, à la place du silicate de sodium, d'autres silicates alcalins, tels que le silicate de potassium.

5 Cette composition de catalyseur peut non seulement se présenter sous forme de pilules ou de boulettes pour servir dans une opération du type à lit fixe, mais elle peut aussi être broyée de façon à donner une poudre

10 dont les particules ont une dimension de 20 à 80 microns et être utilisée dans un réacteur à catalyseur fluidifié, c'est-à-dire, un réacteur dans lequel le catalyseur est suspendu dans les réactifs dans la zone de

15 réaction au cours du procédé. Le procédé pour établir cette suspension est connu et consiste, de préférence, à faire passer les réactifs de bas en haut dans la zone de réaction à une vitesse suffisamment petite,

20 soit de 15 à 45 cm par seconde (vitesse superficielle), ce qui donne lieu à une suspension dense, turbulente, bouillonnante du catalyseur dans les réactifs gazeux dans la zone de réaction. La présente invention

25 est particulièrement utile dans ce type de procédé car les particules du catalyseur doivent résister à l'attrition et la désintégration physique, car autrement la dimension des particules diminue au-dessous, d'environ

30 20 microns. Les particules de moins de 20 microns ne se fluidifient pas facilement si la distribution est telle que, par exemple, plus de 60 % des particules sont de cette dimension. Si la fluidification est médiocre,

35 les particules du catalyseur sortent du réacteur avec les produits gazeux et les vapeurs. Le procédé agit au mieux lorsque la masse principale du catalyseur reste dans le réacteur sous forme de suspension dense dont

40 il est question plus haut, à moins qu'on ne la retire délibérément du réacteur afin de la régénérer ou de la purifier. Dans les derniers réacteurs à catalyseurs fluidifiés, le catalyseur est retiré en un endroit situé sur

45 le côté ou, de préférence, près du fond du dit réacteur, le but en vue étant d'empêcher le catalyseur de passer au-dessus avec le produit vapoureux puisque cette dernière condition présente un problème difficile et

50 coûteux de séparation du catalyseur d'avec le produit. Outre le défaut de perte du catalyseur au sommet du réacteur,

un autre défaut attribuable à la fluidification médiocre consiste en ce que, dans les réacteurs à lit fluidifié profond, 55 il existe une différence de température sensible et indésirable entre le haut et le fond du réacteur de telle sorte qu'il est souhaitable de maintenir le catalyseur autant que possible dans les limites voulues de dimension et de distribution des particules. Comme on l'a fait remarquer plus haut, on peut, par ce procédé, non seulement empêcher la séparation du cobalt d'avec le support mais aussi minimiser la formation de particules 65 fines, c'est-à-dire, la réduction de la dimension des particules du catalyseur pendant le procédé.

Il est, toutefois, bien entendu que bien que ces perfectionnements soient particulièrement utiles lorsque le catalyseur est pulvérisé, ils sont également utiles lorsque le catalyseur est un catalyseur à pilules ou granulé sous forme d'un ou de plusieurs lits stationnaires dans le réacteur, car ici également, il est très désirable que les réactifs passant à travers la zone de réaction ne provoquent pas l'attrition et la désintégration physique des pilules ou boulettes de catalyseur. 80

Au lieu de se servir de silicate de sodium ou de potassium comme liant pour empêcher la séparation du cobalt d'avec support et pour résister à l'attrition, on peut employer d'autres liants inorganiques tels que les hydrosols de silice ou d'alumine. 85

De nombreuses modifications peuvent être apportées à la présente invention par des professionnels sans pour cela s'écarter de son esprit. 90

RÉSUMÉ :

A. Procédé de préparation d'un catalyseur comportant du cobalt, un support et un activant caractérisé par les points suivants séparément ou en combinaisons : 95

1° Il consiste à incorporer du cobalt et de l'oxyde de thorium à un support et, par la suite, à fixer le cobalt au support en y ajoutant un liant;

2° Pour obtenir un catalyseur comportant une faible proportion de cobalt, une proportion plus importante d'un support d'argile, une petite quantité d'un activant et un liant, 100

on précipite une solution chaude des composés réactifs alcalins de cobalt et d'oxyde de thorium, on mélange le précipité avec le support en argile, on lave, on ajoute un  
5 silicate d'un métal alcalin, on sèche et on moule de façon à obtenir une poudre présentant des particules d'une dimension moyenne de 40 à 80 microns;

3° Le support est du kieselguhr et le liant  
10 est un silicate de métal alcalin;

4° Pour obtenir un catalyseur favorisant la réaction entre l'hydrogène et les oxydes de carbone pour former des hydrocarbures et des hydrocarbures oxygénés, on co-pré-  
15 cipite d'une solution aqueuse des sels solubles dans l'eau de cobalt et thorium par l'addition d'un excédent de carbonate de sodium, on filtre, on mélange le précipité avec le support et le liant, on sèche et on traite  
20 avec un gaz réducteur;

5° Le catalyseur à l'exculsion du liant contient de 25 à 40 pour cent en poids de cobalt;

6° Le catalyseur est moulu en une poudre  
25 dont les particules ont pour la plus grande partie une dimension de 40 à 80 microns;

R. Procédé pour synthétiser les hydrocarbures qui consiste à faire monter de bas en haut un mélange de gaz contenant des oxydes de carbone et de l'hydrogène dans une  
30 zone de réaction en contact avec une masse fluidifiée de catalyseur pulvérisé préparé en incorporant du cobalt et de l'oxyde de thorium dans un support d'argile et fixant ensuite le cobalt et l'oxyde de thorium au  
35 liant, tout en augmentant en même temps la résistance à l'attrition des particules du catalyseur par l'addition au catalyseur d'un silicate d'un métal alcalin, à permettre aux réactifs de demeurer dans la zone de réaction  
40 sous les conditions de synthèse d'hydrocarbures pendant un laps de temps suffisant pour effectuer la conversion désirée, et à récupérer ensuite de ladite zone de réaction un produit brut contenant normalement des  
45 hydrocarbures liquides et des hydrocarbures oxygénés.

Société dite :

STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Par procuration :

SIMONNOT, RINUY, BLUNDELL et PONT.