

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 961.419

Catalyseur de synthèse des hydrocarbures.

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

Demandé le 18 février 1948, à 14^h 32^m, à Paris.

Délivré le 21 novembre 1949. — Publié le 11 mai 1950.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 2 avril 1947 au nom de M. Rhea N. WATTS. — Déclaration du déposant.)

La présente invention a trait à un procédé perfectionné pour la préparation de catalyseurs à base de fer. Elle a plus particulièrement trait à un procédé perfectionné pour synthétiser les hydrocarbures renfermant plus d'un atome de carbone dans la molécule à partir de gaz d'alimentation comportant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène. Suivant ce procédé les catalyseurs perfectionnés de synthèse d'hydrocarbures, comportant des particules sphériques de fer renfermant un noyau de fer et une surface oxydée, sont préparés en pulvérisant du fer métallique en fusion à travers une quantité d'air prédéterminée ou à travers une atmosphère dont la teneur en oxygène est réglée.

On connaît bien dans la technique la pratique des réactions de synthèse d'hydrocarbures en mettant en contact l'hydrogène et les oxydes de carbone avec des catalyseurs dans diverses conditions de température et de pression. Le catalyseur utilisé est généralement choisi parmi les métaux du groupe comprenant le fer, comme, par exemple, le fer, le cobalt et le nickel. Les catalyseurs sont utilisés soit seuls ou conjointement avec des porteurs, tels que le kieselguhr, la terre de diatomées, les gels synthétiques, la silice et l'alumine. Des

activants, tels que les oxydes et les sels de sodium, potassium, chrome, zinc, aluminium, magnésium et les métaux des terres rares, sont utilisés avec les métaux du groupe comprenant le fer. Ces catalyseurs s'utilisent dans des opérations à liq soit fixe, soit fluide.

Les températures utilisées dans la réaction de synthèse sont très diverses, telles que, par exemple, d'environ 150 à 426° C. et sont habituellement d'environ 176 à 400° C. Les pressions aussi varient considérablement et sont fonction des autres conditions de l'opération, telles que le catalyseur utilisé, l'activité du catalyseur, la nature des gaz d'alimentation et la température utilisée. On a conseillé des pressions d'environ 1 à 100 atmosphères et plus. Des pressions satisfaisantes sont d'environ 3,5 à 52 kg/cm². La nature des gaz d'alimentation introduits dans la zone de réaction de synthèse dépend quelque peu des températures et pressions particulières, ainsi que du catalyseur utilisé. Ainsi, si on se sert d'un catalyseur du type au cobalt, on préfère se servir d'environ 1 mol d'oxyde de carbone contre environ 2 mols d'hydrogène, alors que, lorsqu'on se sert d'un catalyseur au fer, la proportion déstrable en mols d'hydrogène à l'oxyde de carbone est d'environ 1/1 à 4/1.

Les gaz de synthèse à base d'hydrogène et d'oxyde de carbone sont obtenus par des procédés divers. Le gaz méthane ou naturel peut être oxydé à l'aide d'un oxyde métallique réductible avec de l'oxygène pur ou des gaz à base d'oxygène. D'autres matières d'alimentation peuvent comporter du charbon, du schiste et d'autres hydrocarbures. La réaction peut s'effectuer en un ou plusieurs stades. Par exemple, un mode opératoire consiste à se servir d'un procédé de reformage à deux stades en se servant de vapeur, de méthane et d'anhydride carbonique pour la production d'oxyde de carbone et d'hydrogène. Quand on se sert de méthane comme gaz d'alimentation et qu'on l'oxyde avec un oxyde métallique réductible, les réactions sont généralement effectuées à des températures d'environ 760 à 1.100° C. Lorsque les gaz de synthèse sont obtenus en se servant d'oxygène et de gaz naturel, les températures dans la zone de réaction sont habituellement d'environ 1.100 à 1.650° C.

Il est connu, dans la technique, de mettre en contact des gaz et des solides en faisant monter les gaz dans une zone de traitement renfermant une masse de solides finement divisés à mettre en contact, à une vitesse réglée, afin de maintenir les solides dans la zone de traitement dans un état quasi-liquide. Dans des conditions convenablement réglées, les particules solides subdivisées sont non seulement maintenues dans un état de haute turbulence, quasi-liquide et bouillonnant, mais il existe une circulation rapide et générale des solides fluidifiés dans tout le lit fluide.

Les procédés de cette nature, dans lesquels des solides fluidifiés sont mis en contact avec des gaz, présentent un certain nombre d'avantages inhérents et importants. On obtient, par exemple, un contact intime entre les gaz et les solides subdivisés fluidifiés. Il est également possible de maintenir une température sensiblement uniforme dans tout le lit grâce au transfert extrêmement rapide de chaleur d'une section du lit à l'autre, par suite de la circulation rapide des solides subdivisés fluidifiés. En outre, par suite du transfert rapide de la chaleur entre les solides dans ces conditions, il devient

facile d'ajouter de la chaleur à la masse ou d'en extraire à une allure extrêmement rapide. Dans ces réactions fluidifiées les petites particules de solides ou de catalyseurs subdivisées présentent habituellement une dimension particulière d'environ 1 à 200 microns ou plus. Ces particules sont suspendues à l'état bouillonnant, fluide, à l'aide de gaz de suspension ascendants dont la vitesse varie d'environ 3 cm à 1,50 m par seconde.

La présente invention a trait à la production de catalyseurs comportant des sphères en fer. Les sphères en fer du procédé se caractérisent par le fait qu'elles possèdent un noyau en fer et une surface oxydée. Les catalyseurs sont particulièrement intéressants pour servir dans les procédés de synthèse d'hydrocarbures, étant donné qu'un problème et une difficulté présents dans les opérations de synthèse consistent dans le fait que le catalyseur se désintègre par suite de la formation excessive de carbone sur le catalyseur. Apparemment le carbone se forme dans toute la surface du catalyseur, ce qui provoque sa fragmentation. On a découvert que, pourvu que les particules du catalyseur comportent un noyau en fer et une surface oxydée, le degré de la désagrégation est limité à l'épaisseur de la surface oxydée. Ainsi qu'il est décrit ci-après, il est possible de régler facilement le degré et la profondeur de l'oxydation de la pellicule superficielle en réglant les conditions de passage des particules de fer fondu à travers l'air. Le degré et la profondeur, jusqu'auxquels le fer se trouve oxydé sur la surface des particules, peuvent être réglés en se servant d'une atmosphère dans laquelle on règle la concentration d'oxygène. Par exemple, on peut utiliser une atmosphère inerte telle que l'azote et régler la concentration d'oxygène en dessous d'environ 20 %, par exemple, d'environ 5 à 15 %. D'autre part, il rentre dans le cadre de l'invention d'utiliser une atmosphère dans laquelle la concentration d'oxygène est bien au-dessus de 20 %, telle que, par exemple, de l'ordre de 30 à 60 % et plus.

Les particules de catalyseur de la présente invention sont obtenues en se servant d'un fil en fer relativement pur comme, par

exemple, un fil en fer qui contient moins d'environ 0,2% de carbone, et d'un pistolet de métallisation. Bien qu'on puisse se servir de n'importe quel pistolet de métallisation, le pistolet vendu sous le nom commercial de « Metco », fabriqué par la Metallizing Engineering Co., Inc., de Long Island City, N.Y. est celui dont on se sert.

Avec ce pistolet de métallisation, on utilise une atmosphère réduite devant le pistolet sur une distance d'environ 15 cm. Lorsqu'on projette le métal sur une surface en dedans de cette distance, sensiblement aucun métal oxydé n'est déposé sur cette surface. Lorsque la surface est retirée au delà de la limite de 15 cm, le degré de l'oxydation du métal est fonction de la distance dont la surface est déplacée au delà de l'atmosphère de réduction. Comme on l'a déjà fait remarquer, l'opération peut être pratiquée dans une atmosphère dans laquelle on a déterminé à l'avance le degré de concentration d'oxygène. La distance devient alors fonction de la concentration d'oxygène de l'atmosphère dans laquelle on pratique l'opération.

On comprendra facilement l'opération à l'aide des exemples ci-après qui en montrent des formes de réalisation.

Exemple 1. — Du fil en fer du commerce a été projeté au moyen d'un pistolet, et en utilisant, comme combustible, de l'oxygène et de l'acétylène, dans de l'eau d'une distance d'environ 90 cm, à un angle d'environ 30°. On a recueilli les sphères ainsi produites, puis on les a séchées et tamisées au moyen d'un tamis à ouvertures de mailles de 149 microns.

Le rendement fut de 95%. L'analyse des sphères donna :

Teneur en oxygène par analyse : 20,5% ;
Fer total en Fe : 79,9%.

Les sphères consistaient approximativement en 74% Fe₃O₄ et 26% Fe.

Les dimensions des sphères et l'épaisseur de la couche d'oxyde furent les suivants :

DIAMÈTRE DES SPHÈRES.	ÉPAISSEUR DE LA COUCHE D'OXYDE.
microns.	microns.
80	12
90	10

100	12
100	20
110	20
120	10
130	10

* Des sphères, d'un diamètre de 40 microns, présentaient des couches d'environ 15 microns d'épaisseur. Des sphères de 20 microns de diamètre étaient entièrement oxydées.

Une analyse Roller des sphères donna les résultats suivants :

MICRONS.	POURCENTAGE.
0-20	1
20-40	7
40-80	26
80-	66

75 %, approximativement, des sphères étaient solides. Les autres étaient creuses ou irrégulières.

Les microsphères furent activées par K²CO₃ en ajoutant 17,3 g de K²CO₃. 1 1/2 H₂O dissous dans 20 cm³ d'eau chaude à 43,5 g de sphères. Le catalyseur fut séché et utilisé dans une opération de synthèse d'hydrocarbures avec les résultats suivants :

OPÉRATIONS.	MICROSPHÈRES EN FER (LIT FINE) (oxydés 74 p. 100) + 3,5 p. 100 K ² CO ₃ .			
	A.	B.	C.	D.
Température °C.....	315	315	315	315
Alimentation, rapport H ₂ /CO	1,17	1,17	1,17	1,17
Rendements recueillis : * Huile, cc/m ³ H ₂ + CO consommés...	94	112	121	131

* Composé de butane et de constituants à points d'ébullition plus élevés.

Exemple 2. — Des microsphères ont été préparées en projetant du fil en fer (comme dans l'exemple 1) dans de l'eau d'une distance de 50 cm. Le produit obtenu fut tamisé dans un tamis à ouvertures de mailles de 177 microns. Le rendement fut de 95%. L'analyse des microsphères donna 16,6% d'oxygène. La diminution de la teneur en oxygène provient de la projection du fer à une distance plus courte avant de lui laisser frapper l'eau. Les microsphères contenaient

en poids environ 60 % Fe₂O₃. L'examen métallographique des microsphères a indiqué qu'elles se composaient de noyaux solides en fer avec des couches d'oxyde de fer variant de 3 à 10 microns. Une analyse des sphères donna les résultats suivants :

MICRONS.	POURCENTAGE.
0-10	5
20-40	10
40-80	28
80-	59

Ces sphères furent utilisées dans un procédé de synthèse d'hydrocarbures avec les résultats suivants :

OPÉRATION.	MICROSPHÈRES EN FER (LIT FINE) SURFACE OXYDÉE 116,6 p. 100 O ₂ + 21,0 p. 100 Fe ₂ O ₃		
	A.	B.	C.
Température °C.	315	315	315
Alimentation, rapport H ₂ /CO	0,92	0,92	0,92
Rendements recueillis :			
Huile, cc/M ² H ₂ + CO consommé.		114	114

Exemple 3. — Le catalyseur préparé selon l'exemple 2 fut utilisé dans des opérations à lit fluide. Les résultats furent les suivants :

OPÉRATION.	A.	B.	C.
Température °C.	343	343	343
Pression	28 kg/cm ²	28 kg/cm ²	28 kg/cm ²
Rapport H ₂ /CO.	2/1	2/1	2/1
Rendement* :			
Propane, plus.	227	240	243
Butane, plus.	193	203	202

* C. C. de Propane, butane et de constituants à points d'ébullition plus élevés produits par m² de H₂ et CO consommés.

Au cours de ces opérations, le catalyseur a résisté à la fragmentation.

Le procédé de la présente invention ne doit pas être limité par une théorie quelconque concernant le mode d'opérer.

RÉSUMÉ :

A. Procédé pour la préparation de sphères comportant des noyaux en fer et des sur-

faces en fer oxydé, caractérisé par les points suivants séparément ou en combinaisons :

1° On projette du fer à travers une zone dans des conditions telles que la durée de contact du fer avec l'oxygène et la concentration de l'oxygène sont réglées de façon à obtenir des sphères en fer renfermant un noyau en fer avec des surfaces oxydées;

2° On projette du fer fondu relativement pur à travers une atmosphère contenant de l'oxygène et d'une distance déterminée, de façon à obtenir des sphères en fer renfermant des noyaux de fer pur et des surfaces oxydées, le degré d'oxydation et la profondeur de la surface oxydée étant une fonction directe de la concentration en oxygène et de la distance à travers laquelle le fer est projeté;

3° On projette le fer à travers une atmosphère inerte renfermant une quantité déterminée d'oxygène;

4° Ladite atmosphère inerte comprend de l'azote.

B. A titre de produits industriels nouveaux, les catalyseurs obtenus par le procédé sous A.

C. Procédé amélioré de synthèse d'hydrocarbures caractérisé par les points suivants séparément ou en combinaisons :

5° On introduit de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène dans une zone de synthèse maintenue à des conditions de température et de pression propres à effectuer la synthèse et on met en contact l'hydrogène et l'oxyde de carbone avec un catalyseur constitué par des granules sphériques de fer, ce catalyseur comportant un noyau en fer et une surface en fer oxydée;

6° Le catalyseur est maintenu dans un état bouillonnant, fluide;

7° La dimension particulière du catalyseur à sphères de fer est d'environ 20 à 200 microns et l'épaisseur de la surface de fer oxydé est inférieure à environ 20 microns.

Société dite :

STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Par procuration :

STANFORD, KENDY, BARNBELL et POIR.