

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

**BREVET D'INVENTION.**

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 962.998

3817

**Synthèse des hydrocarbures.**

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

Demandé le 10 mars 1948, à 14<sup>h</sup> 26<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 19 décembre 1949. — Publié le 26 juin 1950.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 29 mai 1947.  
au nom de M. Hans G. VESTERDAL. — Déclaration du déposant.)

La présente invention a trait à la synthèse des hydrocarbures et des composés oxygénés présentant plus d'un atome de carbone par molécule. par la conversion catalytique d'oxydes de carbone avec l'hydrogène. Elle a plus particulièrement trait à des catalyseurs améliorés du type comportant du fer pour la conversion d'oxyde de carbone et d'hydrogène afin de former des hydrocarbures et composés oxygénés de valeur.

La production synthétique d'hydrocarbures normalement liquides à partir de mélanges de gaz renfermant diverses proportions d'oxyde de carbone et d'hydrogène est déjà connue et on a déjà proposé de nombreux catalyseurs, renfermant normalement un métal du groupe du fer, qui sont particulièrement actifs en favorisant les réactions désirées sous certaines conditions préférées d'opérations. Par exemple, le cobalt porté par un support inerte, est utilisé lorsque des pressions relativement basses (atmosphériques jusqu'à environ 5 atmosphères) et de basses températures (environ 190-218° C) sont appliquées à la fabrication d'un produit hydrocarboné sensiblement saturé, tandis que des températures plus élevées (environ 232-400° C) et des pressions plus élevées (environ 5-25 atmosphères et plus) sont utilisées en com-

binaison avec des catalyseurs du type au fer afin de donner d'une façon prépondérante des produits non saturés présentant une valeur antidétonante élevée.

Dans les deux cas, l'activité ou l'utilité du catalyseur décline graduellement au cours de la réaction fortement exothermique surtout par suite du dépôt de produits de conversion non volatils, tels que le carbone, la paraffine et similaires, sur le catalyseur. On a proposé divers procédés pour empêcher ces changements dans les caractéristiques du catalyseur. La plupart de ces procédés envisagent le retrait des dépôts du catalyseur après leur formation, plutôt que l'empêchement de ces dépôts comme tels et n'agissent efficacement et économiquement que dans la mesure où la désactivation du catalyseur est due au dépôt de produits hydrocarbonés d'un poids moléculaire élevé, tels que la paraffine.

La détérioration du catalyseur à base de fer, toutefois, paraît provoquée, jusqu'à un degré sensible, par le dépôt de carbone fixé ou d'une matière analogue à du coke formé par la dissociation et le craquage d'oxyde de carbone et d'hydrocarbures instables qui se produisent aux températures et pressions élevées combinées avec l'usage de catalyseurs à base de fer. Si on les laisse

s'accumuler d'une façon excessive, ces dépôts de carbone ou de coke affectent également défavorablement les caractéristiques du catalyseur qui déterminent son utilité en tant qu'un solide fluidifiable dans les procédés utilisant la technique dite des solides fluides dans laquelle les réactifs sont mis en contact avec un lit dense turbulent de catalyseur finement divisé, fluidifié par les réactifs gazeux et les produits de la réaction.

Plus particulièrement, on a trouvé que les dépôts de coke et de carbone provoquent la désagrégation rapide des particules du catalyseur, provoquant une dilatation sensible et indésirable du lit fluidifié et finalement rendant nécessaire de remplacer le catalyseur entier par suite des difficultés de fluidification. Un catalyseur détérioré de cette façon doit être ramené à une dimension particulaire fluidifiable sinon il est perdu pour tout usage ultérieur. On a observé ce phénomène même pour les concentrations de carbone qui ne diminuent pas sensiblement l'activité et la sélectivité du catalyseur et qui peuvent ne pas constituer un obstacle dans une opération de lit fixe.

On a également trouvé que les divers représentants du groupe de catalyseurs du type au fer varient considérablement dans leur comportement dans une opération fluide. L'expérience a démontré que les catalyseurs du type au fer présentant les caractéristiques les plus désirables d'activité et de sélectivité élevées à l'égard des produits liquides ont également la tendance la plus forte à se carboniser et à se désagréger. A la suite de ces résultats, on en a même conclu que plus grande est l'activité et la sélectivité d'un catalyseur de synthèse à l'égard des produits liquides, plus sa tendance à carboniser et à se désagréger est grande dans des opérations fluides. On reconnaîtra, dès lors, que la compatibilité entre des rendements élevés en produits liquides et une tendance du catalyseur à se carboniser, pose un problème de la plus grande importance pour les opérations fluides.

La présente invention a trait à un procédé de synthèse amélioré et à un catalyseur qui permettent d'obtenir une quantité sensiblement moindre de dépôts de carbone, ou de dépôts ressemblant à du coke, sur les cataly-

seurs de synthèse, particulièrement des catalyseurs du type au fer, tout en obtenant des rendements excellents en produits liquides de valeur.

L'objet principal de la présente invention est, dès lors, de fournir un procédé amélioré pour la conversion catalytique d'oxyde de carbone et d'hydrogène et, en particulier, un procédé de synthèse d'hydrocarbures réalisé par la technique de catalyseurs fluides.

D'autres objets de l'invention sont de fournir un catalyseur amélioré pour la synthèse des hydrocarbures, ainsi qu'un procédé pour le préparer et, plus particulièrement, d'offrir un catalyseur du type au fer pour la synthèse des hydrocarbures, combinant une grande activité et sélectivité, jointes à une grande durée, avec une réduction sensible dans la formation du carbone et destiné aux opérations à catalyseurs fluides.

D'autres buts et avantages apparaîtront plus loin.

Suivant la présente invention ces buts et avantages peuvent être atteints, en général, en combinant les catalyseurs de synthèse du type au fer avec un catalyseur d'hydrogénation qui ne forme pas un carbure en présence d'oxyde de carbone, particulièrement dans les conditions de la synthèse des hydrocarbures. Le catalyseur d'hydrogénation préféré de l'invention consiste en chromite de cuivre. D'autres catalyseurs d'hydrogénation, utiles pour les buts de l'invention, consistent en oxyde de tungstène et en platine. Le composant d'hydrogénation peut être présent en proportions allant jusqu'à environ 50%, de préférence, jusqu'à environ 20%, du poids total du catalyseur. Des catalyseurs appropriés peuvent présenter des compositions tombant dans les limites ci-dessous :

Fer métallique : 75-99 parties en poids;

Catalyseur d'hydrogénation : 1-20 parties en poids;

Agent activant : 0-5 parties en poids.

Quoiqu'on puisse utiliser les activateurs classiques pour catalyseurs au fer, tels que divers composés de métaux alcalins ou les oxydes de chrome, zinc, aluminium, magnésium, manganèse, les métaux des terres rares, et autres, on obtient les meilleurs résultats avec les composés de potassium, tels que les halogénures de potassium, en parti-

culier le fluorure de potassium, le carbonate de potassium, l'hydrate de potassium, le phosphate de potassium, etc.

Un procédé typique convenant à la préparation de catalyseurs au fer, suivant la présente invention, est décrit dans les exemples suivants.

*Exemple 1.* — On humecte et on mélange avec soin de l'oxyde de fer rouge d'un poids de 89 kg avec 5 litres d'une solution aqueuse de  $K^2CO^3$  renfermant 200 g de  $K^2CO^3$  par litre, soit un total de 1 kg  $K^2CO^3$ . Le mélange est séché à l'air à environ 150° C, et le produit sec est mélangé avec soin à 10 kg de chromite de cuivre pulvérisé. Le mélange ainsi obtenu est mis en pilules et réduit dans un courant d'hydrogène à environ 482° C pendant 4 heures le débit d'hydrogène étant d'environ 1.000 volumes d'hydrogène par volume de catalyseur par heure.

Au lieu d'oxyde de fer rouge, on peut se servir d'autres oxydes de fer sensiblement purs tels que des cendres de pyrite, de la magnétite, de l'hématite, etc. On peut aussi mélanger tout d'abord l'oxyde de fer avec le chromite de cuivre et imprégner le mélange avec du carbonate de potassium sensiblement comme il a été décrit.

Un catalyseur préparé selon l'exemple précédent fut essayé et comparé à d'autres catalyseurs semblables sans addition de chromite de cuivre, dans une installation de synthèse à lit fixe, comme indiqué dans l'exemple suivant :

*Exemple 2.* — Conditions de synthèse : 1/1  $H^2/CO$  alimentation, 200 v/v/heure; pression : 17,5 kg/cm<sup>2</sup>.

CATALYSEUR.	TEMPÉRATURE °C.	CO — CONVERSION.	RENDIMENTS CC. H <sub>2</sub> DE CO + H <sub>2</sub> CONTENANT 100 GR. C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> .	ÂGE DE CATALYSEUR (H.)	SÉLECTIVITÉ CARBON. P. 100.
90 (99 Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> + 1 K <sup>2</sup> CO <sup>3</sup> + 10 Cu Cr <sup>2</sup> O <sup>3</sup> )	273	98.0	223 18	158	0.12
99 Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> + 1 K <sup>2</sup> CO <sup>3</sup> .	321	95.5	210 18	120	0.50
99 Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> + 1 KF.	304	95.0	206 9.6	100	2.1

1000,0655 m<sup>3</sup> de CO converti par kg de catalyseur.

D'après les données ci-dessus, il est évident qu'une augmentation considérable dans l'activité et la sélectivité des produits liquides est obtenue en ajoutant du chromite de cuivre au catalyseur rouge  $Fe^2O^3 + K^2CO^3$ , rendant le catalyseur de l'invention le plus actif et le plus sélectif des catalyseurs essayés. On peut ainsi se servir de rapports plus élevés d'alimentation pour une même température d'opération ou de températures plus basses pour le même taux d'alimentation comme indiqué ci-dessus. Simultanément, la sélectivité en carbone du catalyseur est nettement inférieure à celle des catalyseurs — témoins moins actifs et ne s'élève qu'à environ 1/3 de celle du catalyseur  $Fe^2O^3 + KF$ . La combinaison de haute activité, de sélectivité excellente et de faible formation de carbone obtenue avec le catalyseur chromite de cuivre-fer est la caractéristique saillante des catalyseurs de la présente invention.

On peut préparer des catalyseurs convenant aux opérations fluides selon la présente invention, à peu près comme suit.

*Exemple 3.* — Un mélange de 89 kg d'oxyde de fer rouge ou de cendres de pyrites, de magnétite, d'hématite ou n'importe quel autre oxyde de fer sensiblement pur et de 10 kg de chromite de cuivre, trié séparément pour contenir environ 10% de particules à dimensions de 0 à 20 microns, 60% de 20 à 80 microns et 30% de 80 microns, est humecté et mélangé à fond avec 5 litres d'une solution aqueuse de  $K^2CO^3$  renfermant 200 g de  $K^2CO^3$  par litre. Le mélange est séché à l'air à environ 150° C. On peut aussi opérer le triage après que l'oxyde de fer et la poudre de  $CuCr^2O^3$  ont été mélangés et imprégnés avec l'activant. Après avoir brisé les morceaux qui seraient éventuellement présents, le catalyseur est introduit dans un appareil à réaction du type fluide et peut servir directement dans la réaction de synthèse, étant donné que ce type de catalyseur est facilement activé par le gaz de synthèse. Le catalyseur peut aussi être activé par de l'hydrogène seul, toutefois en traitant à l'hydrogène à environ 371° C pendant 24 heures ou à 482° C ou à des températures plus élevées pendant moins longtemps, par exemple de 2 à 4 heures à 482° C en se servant d'hydrogène pur à débit produisant une

vitesse linéaire d'environ 15 cm à la seconde.

Un catalyseur préparé suivant l'exemple 3 peut être utilisé dans la synthèse des hydrocarbures en se servant de la technique du catalyseur fluide dans les conditions données ci-après :

Conditions de l'opération :

Température moyenne du catalyseur, ° C : 315;

10 Pression, en kg/cm<sup>2</sup> : 28,1;

Taux de l'alimentation, H<sup>2</sup> + CO/heure/kg de cat. par m<sup>3</sup> : 240;

Rapport H<sup>2</sup>/CO dans l'alimentation fraîche : 2,0;

15 Volume recyclé/vol. d'alimentation fraîche : 2,0;

Vitesse superficielle à l'entrée de l'appareil de réaction m/sec. : 0,15;

Mol. % dans l'alimentation totale :

20 H<sup>2</sup> : 13,8;

CO : 21,4;

CO<sup>2</sup> : 20,1;

Hydrocarbures (surtout CH<sup>4</sup>) et azote : 14,6.

25 Les résultats qu'on peut obtenir dans ces conditions sont environ les suivants :

Conversion de CO, % : 99,1;

Conversion de CO + H<sup>2</sup>, % : 97,5;

30 Rendements liquides, cc/m<sup>3</sup>H<sup>2</sup> + CO consommé :

C<sup>1</sup>+ : 222;

C<sup>2</sup>+ : 261;

Eau : 267;

35 Composés organiques oxygénés dans l'eau (calculés comme C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>OH) : 23.

Le catalyseur usé après 100 heures de fonctionnement contiendra environ 8,5 % de carbone ce qui équivaut à environ 0,28 % du CO ayant réagi. Les fines de catalyseur (matière de 0 à 20 microns) n'augmenteront normalement que d'environ 10 % dans le catalyseur frais à environ 13 % dans le catalyseur usé, sans qu'il se produise une augmentation sensible dans le volume du lit du catalyseur, ni une diminution de la densité du lit du catalyseur.

Lorsque, d'autre part, un catalyseur classique au fer se composant par exemple de 50 SiO<sub>2</sub>, 1,80 % K<sub>2</sub>O et 0,22 % Na<sub>2</sub>O (catalyseur de synthèse de l'ammoniaque) est utilisé dans des conditions comparables de

réaction et de fluidification, les changements observés après 100 heures d'opération sont comme suit : 55

La teneur en carbone du catalyseur s'est élevée de près de 0 à plus de 30 % en poids du fer ce qui équivaut à environ 0,8 à 1 % du CO ayant réagi, la proportion des fines de catalyseur de dimension de 0 à 20 microns 60 a augmenté d'environ 350 %, produisant une augmentation du volume du lit du catalyseur d'environ 250 % et une diminution de la densité du lit du catalyseur d'environ 890 kg/m<sup>3</sup> à environ 224 kg/m<sup>3</sup>. Ces 65 changements nécessitent un renouvellement rapide du catalyseur et une remise en ordre des conditions d'opération.

Alors que la description ci-dessus et les opérations données à titre d'exemple ont 70 servi à décrire des applications particulières et des résultats de l'invention, il va de soi que des variantes se présenteront à l'esprit des techniciens, tout en restant cependant dans le cadre de l'invention. 75

#### RÉSUMÉ :

A. Un catalyseur amélioré au fer caractérisé par les points suivants séparément ou en combinaisons :

1° Il comprend un mélange réduit d'une 80 proportion prépondérante d'un oxyde de fer et d'une proportion moindre d'un catalyseur d'hydrogénation qui ne forme pas de carbure en présence de l'oxyde de carbone;

2° Ce mélange ne forme pas de carbure en 85 présence d'oxyde de carbone à des températures de 232-400° C et à des pressions de 5 à 100 atmosphères;

3° Il comprend également une proportion moindre d'un activant capable d'augmenter 90 la sélectivité du catalyseur pour la synthèse d'hydrocarbures normalement liquides à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène;

4° Ce catalyseur contient environ 75-99 parties en poids de fer, 1-20 parties en poids 95 dudit catalyseur d'hydrogénation et 0-5 parties en poids dudit activant;

5° Ledit catalyseur d'hydrogénation consiste en chromite de cuivre, oxyde de tung- 100 stène ou en platine;

6° Ledit activant est un composé de potassium;

7° Le catalyseur renferme environ 10% de chromite de cuivre;

8° Le catalyseur comprend un mélange réduit d'environ 98 parties en poids d'oxyde de fer rouge, environ 10 parties en poids de chromite de cuivre et environ 1 partie en poids de carbonate de potassium.

B. Un procédé de préparation de catalyseurs au fer pour la synthèse des hydrocarbures à partir de CO et de H<sup>2</sup>, caractérisé par le fait qu'on mélange une proportion prépondérante d'un oxyde de fer rouge avec une proportion moindre d'un catalyseur d'hydrogénation pulvérisé qui ne forme pas de carbure en présence du CO à des températures de 232-400° C et une proportion moindre d'un activant à base de métal alcalin et on réduit le mélange.

C. Un procédé perfectionné pour la production de produits de conversion de valeur à partir de CO et de H<sup>2</sup> en présence de catalyseurs au fer, caractérisé par les points suivants séparément ou en combinaison :

1° On met en contact un gaz contenant du CO et H<sup>2</sup> en proportions et dans des conditions propres à la synthèse avec le catalyseur spécifié sous A;

2° Le gaz renfermant du CO et du H<sup>2</sup> est mis en contact avec une masse fluidifiée de particules fluidifiables de ce catalyseur.

Société dite :  
STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY  
Par procuration :  
SIMONNOT, HIRCY, BEUNDELL et POÛT.