

3443

Catalyseur perfectionné.

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

Demandé le 24 juillet 1948, à 11 heures, à Paris.  
Délivré le 24 mai 1950. — Publié le 21 décembre 1950.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 9 octobre 1947, aux noms de MM. William E. SPICER et Don R. Mc. ADAMS. — Déclaration du déposant.)

La présente invention a trait à la conversion catalytique d'oxydes de carbone et d'hydrogène pour former des hydrocarbures et produits organiques oxygénés de valeur. Elle a plus particulièrement trait à des catalyseurs perfectionnés pour cette synthèse utilisant la technique des solides nides, et plus spécialement à un catalyseur au fer qui est particulièrement bon marché, efficace, résistant à l'altération par suite de la formation de carbone, et résistant à la désagrégation.

On sait que, lorsque des mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène sont amenés en contact intime avec des catalyseurs dans des conditions favorables de température et de pression, ils sont convertis en hydrocarbures et en composés organiques oxygénés. On peut ainsi obtenir des hydrocarbures liquides non saturés dans la gamme des essences à indices d'octane élevés. On peut effectuer la conversion de CO et H<sup>2</sup> dans une opération du type comportant un catalyseur à lit fixe ou à solides fluidifiés. Les avantages de ce dernier, tels que : répartition, transfert et réglage de la chaleur, et le mélange et le contact intimes du catalyseur avec le réactif, sont bien connus. Deux problèmes qui se présentent, lorsqu'on utilise l'opération du type à solides fluidifiés, sont 1° l'altération et l'inactivation qui en résulte du catalyseur par le dépôt de carbone et 2° la tendance à la désagrégation des particules du catalyseur, probablement par suite de la formation de carbone.

Le choix d'un catalyseur constitué par des solides fluidifiés d'un type qui résiste à l'attrition et à la désagrégation a, jusqu'ici, été limité à un catalyseur à l'oxyde de fer rouge concrétionné. Ce dernier est un catalyseur au fer préparé en précipitant les hydroxydes de fer à partir d'une solution, et la préparation du catalyseur comprend les stades suivants : filtrage, imprégnation avec un activant, combustion,

réduction, concrétion, broyage et tamisage. Par suite des ingrédients que contient le catalyseur et du grand nombre de stades pour sa préparation, le procédé est long et coûteux.

Il serait grandement souhaitable d'obtenir un catalyseur d'une activité comparable à celle du catalyseur à l'oxyde de fer rouge, mais d'origine moins coûteuse et fabriqué par un procédé comportant moins de stades. A ce sujet, on a trouvé, antérieurement, à la présente invention, que les cendres de pyrites de fer réduites, lorsqu'elles sont activées par 2 % de K<sup>2</sup>CO<sup>3</sup>, produisent une conversion très favorable d'oxyde de carbone. Cette matière abondante et bon marché possède, en outre, sur le catalyseur à l'oxyde de fer rouge concrétionné, l'avantage de ne nécessiter aucune opération de broyage supplémentaire après la réduction des cendres dans un courant d'hydrogène à 343-370° C. Toutefois, il se produit sur cette matière des dépôts de carbone au cours de l'opération de synthèse et elle a tendance à se désagréger au cours de l'opération utilisant des solides fluidifiés.

On a découvert, selon l'invention, qu'un catalyseur au fer excellent, résistant à la désagrégation, peut être préparé à partir de minerais pyritiques de qualité inférieure, qui sont des matières bon marché et qu'on se procure facilement, au moyen d'un traitement approprié qui donne un catalyseur pour la conversion de CO et H<sup>2</sup> possédant une activité comparable au catalyseur plus coûteux à base d'oxyde de fer rouge concrétionné et ayant des propriétés de résistance à l'attrition et à l'empoisonnement égales ou supérieures, et ne nécessitant pas, en outre, une opération finale de broyage, ce qui réduit encore davantage le coût de préparation du catalyseur.

Des minerais pyritiques, tels que pyrite, marcassite, pyrrhotite, etc., sont grillés sur une échelle industrielle à des températures entre 982

et 1.200° C, avec dégagement de SO<sup>2</sup>, et on obtient un produit à teneur moyenne de 96 % d'oxyde de fer, avec une teneur en soufre généralement inférieure à 0,05 % du produit. Suivant la présente invention, ce produit, extrêmement dur, est broyé à une dimension propre à la fluidification. Cette poudre est alors imprégnée d'un activant approprié tel qu'un carbonate ou fluorure alcalin, pour donner un produit qui, après séchage à environ 93-205° C, peut contenir environ 1-3 % de l'activant. On peut alors charger le produit séché dans un appareil approprié, on peut en chasser l'air en introduisant un gaz inerte, puis on fait passer un gaz de réduction tel que de l'hydrogène à travers le lit de cendres de pyrites activées à la vitesse d'écoulement de 300-1.000 V/V/heure, la réduction étant effectuée à des températures comprises entre 370 et 537° C, et on peut continuer l'écoulement du gaz jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de réduction.

A la suite de l'opération d'hydrogénation, la température peut être élevée à environ 760-900° C et maintenue à ce niveau pendant 3 à 4 heures avec seulement un petit débit d'hydrogène de 25 à 50 V/V/heure. On peut ensuite refroidir la matière dans un gaz inerte à la température ambiante; elle est alors prête à servir, sans nouveaux broyage ni tamisage, à la conversion catalytique d'oxyde de carbone et d'hydrogène.

Une des caractéristiques nouvelles de cette invention, et l'une des propriétés inattendues des cendres de pyrites réduites, consiste en ce qu'en chauffant à des températures élevées, telles que 870° C, il ne se produit pas de fusion, ni d'agglomération de particules. Lorsqu'on chauffe de l'oxyde de fer rouge précipité pendant quatre heures à 843° C, en présence d'hydrogène, il se produit un frittage caractérisé par une contraction du volume du catalyseur ainsi qu'une agglomération des particules. La masse qui en résulte doit être broyée et calibrée afin d'obtenir un produit fluidifiable. Dans le cas des cendres de pyrites de la présente invention, toutefois, le traitement thermique à la plus haute température de 870° C améliore les caractéristiques physiques du catalyseur, ce qui est mis en évidence par l'augmentation de ses propriétés de résistance à l'attrition, sans que les particules adhèrent les unes aux autres et sans qu'il soit, par suite, nécessaire de pratiquer des opérations de broyage et de tamisage, avant usage dans l'appareil à solides fluidifiés.

Pour bien faire ressortir cette propriété désirable, on a indiqué dans le tableau suivant une analyse typique des cendres de pyrites avant la réduction et après la réduction, et après le traitement thermique selon l'invention.

CENDRES DE PYRITE. DISTRIBUTION DES PARTICULES.	AVANT RÉDUCTION.	APRÈS RÉDUCTION ET CHAUFFAGE À 870° C.
	p. 100.	p. 100.
0-20 microns.	6	5
20-40 —	3	3
40-80.	6	4
80 +	85	88
(mais inférieures à 250 microns)		

Après avoir exposé les buts et la nature de l'invention, celle-ci sera mieux comprise par la description plus détaillée qui va en être faite avec le dessin annexé à l'appui qui représente schématiquement une installation pour la mise en œuvre d'une forme de réalisation préférée de l'invention.

Sur le dessin, qui représente schématiquement une opération effectuée au moyen de solides fluidifiés, 1 est un appareil de réaction affectant, de préférence, la forme d'un cylindre vertical avec base conique et avec section supérieure élargie 2, et comportant une grille ou tamis 3 située dans la partie inférieure afin d'effectuer une bonne répartition des gaz. Un mélange de gaz de synthèse H<sup>2</sup> et CO dans un rapport d'environ 2 mols de H<sup>2</sup> à 1 mol de CO est introduit dans l'appareil de réaction par la conduite 4 et monte à travers le tamis 3.

Dans le récipient de réaction 1, on maintient une masse de catalyseur au fer du type décrit plus haut sous forme d'une poudre ayant une distribution de dimensions particulières telles que moins de 20 % des particules présentent des diamètres de 0-20 microns et la totalité de la matière est de dimensions inférieures à 250 microns. Ce catalyseur peut être amené à l'appareil de réaction par la trémie 5 et la conduite 6. La vitesse linéaire des gaz dans l'appareil de réaction 1 est maintenue entre environ 9 et 150 cm. par seconde et, de préférence, au-dessous de 45 cm. par seconde, suivant les dimensions particuliers. Dans ces conditions, le catalyseur affecte la forme d'une masse dense, turbulente, présentant un niveau supérieur bien défini et une densité apparente d'environ 480 à 2.400 kg/m<sup>3</sup>, suivant les conditions de fluidification. La zone fluidifiée s'étend à partir du tamis ou grille jusqu'au niveau supérieur. La pression dans l'appareil de réaction peut varier d'une pression en dessous de la pression atmosphérique jusqu'à plus de 100 atmosphères, suivant le type désiré de produit de conversion.

Lorsque les gaz entrent dans la partie agrandie 2 de l'appareil de réaction 1, leur vitesse se trouve suffisamment réduite de sorte que les gaz ne supportent plus une quantité importante de catalyseur et la plupart des particules du cata-

lyseur entraînés dans les gaz retombent dans la masse fluidifiée située en dessous du niveau.

La température de la réaction est réglée à l'aide d'une chemise de refroidissement ou serpentin 7 entourant la paroi extérieure. La température à l'intérieur de la masse fluidifiée est maintenue uniforme à environ 315-400° C.

Les produits volatils de la réaction, ne renfermant que de petites quantités de catalyseur entraîné, sont évacués par la conduite 8 et on les fait passer dans un séparateur de gaz solides 9, tel qu'un cyclone, filtre ou précipitateur électrique. Ceci enlève les dernières traces de catalyseur et ce dernier peut être renvoyé à l'appareil de réaction 1 par la conduite 10.

Les vapeurs et les gaz produits peuvent alors être récupérés par des procédés bien connus dans cette technique, tels que lavage à l'huile, adsorption de gaz incondensables sur des surfaces actives, compression, distillation, etc. De temps en temps, on peut évacuer le catalyseur par la conduite 11 et ajouter un catalyseur neuf par la conduite 6 ou, dans le cas d'un procédé continu, le catalyseur peut être retiré d'une façon continue par la conduite 11, être régénéré, passé dans une zone de refroidissement et renvoyé à l'appareil de réaction 1, le tout d'une façon bien connue en soi.

Les exemples suivants feront ressortir plus clairement la nature et les avantages du catalyseur et du procédé selon la présente invention.

*Exemple 1.* — Des cendres de pyrite de fer, préparées par élimination habituelle du soufre par oxydation, ont été broyées et tamisées pour donner des dimensions fluidifiables, avec la répartition de dimensions particulières suivantes :

DIAMÈTRE DES PARTICULES.	POURCENTAGE.
	p. 100.
0-20 microns.	21
20-40 —	14
40-80 —	20
80 +	45
(mais inférieures à 350 microns).	

Cette poudre fut imprégnée d'une solution aqueuse à 30 % de carbonate de potassium pour donner une matière contenant 3 % de K<sup>2</sup>CO<sup>3</sup> une fois sèche. Le mélange fut séché dans des fours à vapeur à 165° C approximativement. Le produit séché fut introduit dans un tube fermé muni de raccords d'entrée et de sortie pour les gaz. De l'azote fut introduit sur la matière afin de chasser l'air, puis on introduisit de l'hydrogène. Le tube entier fut chauffé à l'aide d'un four jusqu'à environ 482° C et ensuite maintenu à cette température pendant 16 heures 3/4 tan-

dis qu'on faisait passer de l'hydrogène à travers le lit de catalyseur au taux d'environ 330 V/V/heure. La température fut alors portée à 871-873° C, tout en restant sous l'influence de l'hydrogène, et le dispositif fut maintenu à cette température pendant 3 heures 1/2 avec un écoulement d'hydrogène de 25-50 V/V/heure.

Le catalyseur fut alors refroidi à la température ambiante, sous une atmosphère d'azote, et évacué dans l'air. Le produit ne fut pas réduit complètement, comme le montre une analyse indiquant 6 1/2 % d'oxygène comparé à 26 1/2 % d'oxygène dans les cendres originales de pyrites de fer.

Une analyse de la répartition des dimensions particulières du produit final a donné les résultats suivants :

DIMENSIONS PARTICULIÈRES.	POURCENTAGE.
	p. 100.
0-20 microns.	3
20-40 —	17
40-80 —	34
80 +	46
(mais inférieures à 350 microns).	

Les gaz traités ont éliminé par entraînement les fines indésirables.

Ceci constitue le catalyseur A.

Le catalyseur B fut préparé sensiblement comme ci-dessus jusqu'à et y-compris la réduction à 482° C. Le catalyseur fut imprégné, avant chauffage, de K<sup>2</sup>CO<sup>3</sup> pour donner un produit contenant 2 % du sel au séchage. La matière fut ensuite soumise à un traitement thermique dans une atmosphère réductrice à une température supérieure à 482° C.

Le catalyseur C fut préparé à partir de pigments d'oxyde de fer rouge en imprégnant ce dernier, sous forme de poudre, d'une solution aqueuse à 30 % de K<sup>2</sup>CO<sup>3</sup>, pour donner, au séchage, un produit contenant 2 % de l'actif. Celui-ci fut alors mise en pilules et fritté avec de l'hydrogène à 870° C. Le produit fut alors et tamisé pour donner une poudre fluidifiable à gros grain.

*Activité du catalyseur.*

CATALYSEUR.	A.	B.
Température .....	343° C	343° C
Pression Kg/cm <sup>2</sup> .....	17,5	17,5
Rapport du gaz d'alimentation H <sup>2</sup> /CO .....	2/1	2/1
<i>Rendement :</i>		
- Huile recueillie .....	108	117
C <sup>2</sup> en cc/m <sup>3</sup> H <sup>2</sup> + CO consommé .....	176	173
Conversion CO, p. 100 .....	91	97

*Exemple 2.* — On a comparé les propriétés de résistance à l'attrition et à la formation de carbone des catalyseurs préparés, comme décrit ci-dessus, dans une installation de synthèse d'hydrocarbures à catalyseur fluide.

CONDITIONS.	CATALYSEUR A.	CATALYSEUR B.	CATALYSEUR C.
Température ° C. ....	371	371	371
Pression .....	Atmosphérique.	Atmosphérique.	Atmosphérique.
Rapport gaz d'alimentation H <sub>2</sub> /CO .....	2/1	2/1	2/1
Durée de l'essai .....	7 heures.	7 heures.	7 heures.
Taux de désagrégation (grammes de matière de 0-20 microns formée par 100 gr. de 20 + microns présents pendant 100 heures) .....	6	213	14
Taux de formation du carbone (grammes de carbone formés par 100 gr. de catalyseur pendant 100 heures) .....	22	316	2,5

D'après les tableaux ci-dessus, on se rend facilement compte qu'un catalyseur aux cendres de pyrites de qualité inférieure, bon marché et facile à obtenir, soumis, suivant la présente invention, à un traitement thermique non accompagné d'une agglomération des particules, constitue un catalyseur de synthèse d'hydrocarbures présentant des propriétés de résistance à la désagrégation aussi bonnes que celles du catalyseur à base de pigments d'oxyde de fer rouge, lequel est beaucoup plus coûteux. En outre, la suppression du hroyage et du tamisage finals abaisse encore le coût du catalyseur.

La description et exemples ci-dessus, bien que faisant ressortir les applications et les résultats de l'invention, n'ont pas pour objet d'exclure d'autres formes de réalisation, évidentes aux spécialistes de cette technique, et qui tombent dans le cadre de l'invention.

#### RÉSUMÉ :

A. Un procédé perfectionné de fabrication d'un catalyseur pour la réaction de l'oxyde de carbone avec l'hydrogène, caractérisé par les points suivants séparément ou en combinaisons :

1° Il consiste à griller un minerai de pyrites, à broyer la cendre concrétionnée ainsi obtenue en une poudre fluidifiable, à imprégner cette poudre d'un activateur alcalin, à réduire la matière séchée dans une atmosphère d'hydrogène à une température entre 370-538° C, à augmenter la température après réduction à environ 870° C, à continuer le chauffage dans une atmosphère non oxydante pendant environ 3-4 heures, et à refroidir le produit chauffé;

2° La réduction est effectuée à environ 482° C;

3° Le traitement thermique suivant la réduction est effectué dans une atmosphère d'hydrogène;

4° Le traitement thermique est effectué à 870° C pendant environ 3 heures 1/2.

B. Un catalyseur perfectionné pour la synthèse d'hydrocarbures normalement liquides et de composés organiques oxygénés par la conversion d'oxyde de carbone avec l'hydrogène, caractérisé par les points suivants séparément ou en combinaison :

5° Il consiste en une cendre de pyrites de fer finement divisée, réduite par l'hydrogène, par exemple à 482° C, de dimensions particulières fluidifiables, ayant été traitée thermiquement pendant un certain temps et à une température suffisante pour augmenter sa résistance à la désagrégation, mais insuffisante pour provoquer l'agglomération du catalyseur, par exemple à une température de 871-873° C;

6° Le catalyseur contient une petite quantité d'activateur alcalin.

C. Un procédé perfectionné pour convertir l'oxyde de carbone et l'hydrogène en hydrocarbures normalement liquides et produits organiques oxygénés, qui consiste à mettre en contact l'oxyde de carbone et l'hydrogène, dans des proportions et conditions propres à la synthèse, avec une masse fluidifiée dense et turbulente d'un catalyseur de synthèse finement divisé tel que défini sous B et préparé par le procédé sous A.

Société dite :

STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Par procuration :

SIMONNOT, RINUX, BUNDELL et PONT.

N° 969.523

Société dite :  
Standard Oil Development Company

Pl. unique

