

MINISTÈRE  
DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE

SERVICE  
de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

# BREVET D'INVENTION

Gr. 14. — Cl. 8.



971.859

3826

## Hydrogénation catalytique.

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

Demandé le 21 septembre 1948, à 14<sup>h</sup> 1<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 16 août 1950. — Publié le 23 janvier 1951.

( 2 demandes de brevets déposées aux États-Unis d'Amérique : la 1<sup>re</sup> le 1<sup>er</sup> octobre 1947, aux noms de MM. Hans G. VESTERDAL et Harry J. SYKES; la 2<sup>e</sup> le 1<sup>er</sup> octobre 1947, au nom de M. William J. MATTOX. — Déclaration du déposant.)

L'invention concerne les transformations catalytiques et les catalyseurs perfectionnés qui les provoquent et, plus particulièrement, des catalyseurs perfectionnés servant à l'hydrogénation catalytique des corps carbonés et elle trouve son application la plus avantageuse à la synthèse catalytique des hydrocarbures normalement liquides et des composés oxygénés, à partir de CO et H<sup>2</sup>.

Les catalyseurs qui servent le plus couramment à l'hydrogénation des corps carbonés, tels que les hydrocarbures ou l'oxyde de carbone, sont les métaux des groupes VI et VIII de la table périodique et leurs oxydes et sulfures. Les catalyseurs du premier de ces groupes sont plus actifs dans l'hydrogénation des divers types de corps carbonés et ceux du second sont préférables dans la synthèse de produits précieux à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène. Le choix du catalyseur convenable et des conditions de son application dépendent du type du produit qu'on désire obtenir.

Par exemple, pour effectuer la transformation de l'oxyde de carbone par l'hydrogène, on peut employer les catalyseurs de nickel dans des conditions de température et de pression très variables pour obtenir principalement des hydrocarbures normalement gazeux avantageusement utilisables sous forme de gaz combustibles de pouvoir calorifique élevé et de matières premières dans d'autres opérations de synthèse, telles que la polymérisation, l'alkylation, l'oxydation, et autres. Avec les catalyseurs au cobalt employé à température relativement basse d'environ 191 à 232° C et à basse pression absolue d'environ 1 à 10 atmosphères, on obtient principalement des hydrocarbures saturés, avantageusement utilisables sous forme d'huiles Diesel, lubrifiants, paraffines, et autres. D'autre part, pour effectuer la synthèse de combustibles pour moteurs de

qualité supérieure, les catalyseurs du type au fer sont ceux qui conviennent le mieux, en particulier à température relativement élevée d'environ 232 à 427° C et sous une pression absolue d'environ 3 à 100 atmosphères, ou supérieure, car on obtient principalement, dans ces conditions, un produit non saturé à indice d'octane élevé.

Les réactions d'hydrogénation catalytiques en général et, en particulier, la synthèse des hydrocarbures à partir de CO et H<sup>2</sup> sont extrêmement sensibles à la température et donnent lieu à une désactivation relativement rapide du catalyseur qui résulte principalement du dépôt, sur le catalyseur, de matières carbonées non volatiles, telles que la paraffine, le coke, et autres. C'est pourquoi diverses tentatives ont été effectuées et divers procédés ont été préconisés dans ces dernières années, pour l'application de la technique dite du catalyseur fluidifié dans laquelle les réactifs gazeux sont mis en contact avec une couche dense turbulente de catalyseur, à l'état de fine division, fluidifié par les réactifs et les produits à l'état gazeux. La technique du catalyseur fluidifié permet de remplacer le catalyseur sans interrompre l'opération, rend beaucoup plus facile le réglage de la température et constitue ainsi un moyen commode pour résoudre les problèmes précités. Cependant, l'application de la technique du catalyseur fluidifié aux réactions d'hydrogénation et, en particulier, à la synthèse des hydrocarbures a donné lieu à de sérieuses difficultés surtout avec des catalyseurs au fer.

Pour pouvoir appliquer la technique du catalyseur fluidifié, il faut non seulement que le catalyseur possède les caractéristiques ordinaires qui déterminent son activité, telles que celles du rendement global qu'on désire et de la durée de l'activité du catalyseur, mais encore qu'il se fluidifie facilement et résiste au frottement. Il con-

vient aussi, dans le cas des catalyseurs de synthèse du type au fer, qu'ils soient actifs à une température supérieure à 316° C et possèdent aussi une forte sélectivité à l'égard des hydrocarbures à C<sup>4</sup> et supérieurs, étant donné que, dans ces conditions, on obtient des combustibles pour moteurs à indice d'oclane élevé. Aucun des catalyseurs antérieurement connus ne remplit toutes ces conditions d'une manière satisfaisante.

Les catalyseurs de synthèse se préparent généralement par la réduction des divers oxydes métalliques naturels ou synthétiques ou par la décomposition des carbonyles métalliques, l'activité catalytique étant améliorée par l'addition d'activants, tels que divers composés des métaux alcalins ou les oxydes de chrome, zinc, aluminium, magnésium, manganèse, des métaux des terres rares et d'autres, en faibles proportions d'environ 1 à 10%. Bien que certains de ces catalyseurs possèdent d'excellentes caractéristiques d'activité, ils sont, sans exception, insuffisants au point de vue de la facilité de la fluidification et/ou de la résistance au frottement surtout dans les opérations industrielles d'une durée de plusieurs centaines d'heures. Même les catalyseurs fluidifiés obtenus en partant du fer aggloméré, qui possèdent d'excellentes caractéristiques de fluidification et de résistance au frottement, donnent des signes de désagrégation dans les opérations de longue durée.

Ce manque général de résistance mécanique ou cette diminution régulière de la résistance mécanique au cours de l'opération sont particulièrement propres aux catalyseurs du type au fer. On a constaté que ces défauts sont en rapport étroit avec la vitesse considérable de la formation des dépôts de carbone sur le catalyseur, dans les conditions nécessaires à la synthèse avec les catalyseurs au fer. On suppose que la désagrégation du catalyseur qui accompagne la formation excessive des dépôts de carbone est due à la migration du carbone dans l'édifice réticulaire du fer, par le mécanisme de formation d'un carbure interstitiel suivie d'une décomposition du carbure en carbone libre. Ce phénomène peut se poursuivre jusqu'à ce que la masse catalytique contienne environ 99% de carbone.

On voit, d'après ce qui précède, que le besoin se fait impérieusement sentir, dans la technique de la synthèse, d'un catalyseur possédant une activité satisfaisante, une sélectivité avantageuse à l'égard des produits intéressants, et une durée utile prolongée, et qui puisse servir dans les opérations industrielles sans se désagréger sensiblement et sans que des dépôts de carbone s'y forment. Cet inconvénient a été le principal obstacle qui s'est opposé à toutes les tentatives d'application de la technique du catalyseur

fluidifié à la synthèse des hydrocarbures catalysée par le fer. L'invention permet de remédier à cet inconvénient et offre divers autres avantages.

Le principal objet de l'invention consiste donc dans des catalyseurs perfectionnés convenant à l'hydrogénation des corps carbonés et, plus particulièrement, à la transformation de CO avec H<sup>2</sup>.

Un autre objet de l'invention consiste dans un procédé perfectionné d'hydrogénation et, plus particulièrement, un procédé perfectionné de synthèse des hydrocarbures, au moyen de catalyseurs fluidifiés qui ne subissent pas de désagrégation excessive et sur lesquels ne se forment pas de dépôts de carbone excessifs.

Plus spécialement, l'invention a pour objet des catalyseurs au fer perfectionnés, possédant une très forte résistance à la désagrégation lorsqu'ils sont utilisés dans la synthèse des hydrocarbures à partir de CO et H<sup>2</sup> en appliquant la technique du catalyseur fluidifié.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront au cours de la description détaillée qui en est donnée ci-après.

Suivant l'invention, on diminue notablement la formation des dépôts de carbone sur les catalyseurs d'hydrogénation et de synthèse du type au fer et on supprime en conséquence leur désagrégation, tandis que leur activité, leur sélectivité et leur durée utile restent aussi grandes que possible, en déposant le métal actif obtenu par la décomposition de son carbonyle, par exemple Fe (CO)<sup>5</sup> sur un support non métallique en principe inactif possédant une forte résistance au frottement et à la désagrégation. Le support du fer-carbonyle est de préférence une substance se fluidifiant facilement, adsorbante et susceptible de favoriser la sélectivité du catalyseur finalement obtenu, à l'égard des produits liquides. La substance du support peut exercer elle-même une action activante ou peut contenir de faibles proportions d'un activant ordinaire, tel que K<sup>2</sup>CO<sup>3</sup>, Na<sup>2</sup>SiO<sup>3</sup>, KOH, KF, NaF, KBF<sup>4</sup>, Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup> et autres.

On peut aussi employer des composés carbonyle d'autres métaux possédant une activité catalytique d'hydrogénation, en particulier ceux des groupes VI et VIII de la table périodique.

Bien qu'il existe un assez grand nombre de supports inactifs divers propres à être utilisés suivant l'invention, on a toujours obtenu des résultats particulièrement satisfaisants avec des aluminates synthétiques, tels que ZnO.Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>.Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, CuO.Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup>. D'autres supports appropriés sont des carbonates stables par exemple ceux des métaux du groupe II de la table périodique, en particulier des carbonates

de baryum, calcium ou zinc, et, dans ce cas, un activant extérieur n'est généralement pas nécessaire. D'autres supports qui peuvent être choisis sont les carbones activés, par exemple le carbone qui se forme dans la réaction de synthèse, un verre ordinairement mou, ayant une composition représentée par la formule  $R^2O \cdot CaO \cdot 6 SiO_2$ , dans laquelle R désigne un métal alcalin, les catalyseurs de cracking contenant de l'alumine, tels que des produits hétérogènes de silice et d'alumine qui peuvent contenir environ 87,5 % d' $Al_2O_3$  et 12,5 % de  $SiO_2$ , des produits hétérogènes de silice et de magnésium, qui peuvent contenir environ 87,5 % de MgO et 12,5 % de  $SiO_2$ , ou des mélanges de ces supports.

Des exemples particuliers de ces supports sont les produits hétérogènes de silice et d'alumine, de silice et de magnésium de diverses compositions, la bauxite, la terre à foulon, les diverses argiles, les aluminates naturels ou synthétiques tels que les composés d'alumine et d'oxyde de zinc, ou de cuivre, et autres. Ces produits peuvent subir divers traitements thermiques, en particulier une calcination, avant de servir de supports, et la calcination peut être dirigée de façon à provoquer une déshydratation modérée ou une agglomération ou fusion, partielles ou à peu près totales. Divers métaux ou alliages en poudre peuvent aussi servir de supports. Les substances contenant Zn, Cu, Cr, Mo, W, Fe et autres, conviennent particulièrement bien.

Les proportions relatives des constituants des catalyseurs suivant l'invention peuvent varier entre des limites étendues. Cependant, on a constaté qu'on peut obtenir des catalyseurs possédant d'excellentes caractéristiques d'activité, de sélectivité, de carbonisation, de résistance mécanique et de fluidification, en ne combinant pas plus de 0,2 % en poids de métal carbonyle dans les supports suivant l'invention, en particulier les aluminates énumérés ci-dessus. La teneur en métal peut donc être avantageusement maintenue entre les limites les plus économiques, de préférence entre environ 0,2 et 10 % sans exercer d'influence nuisible sur les propriétés catalytiques du catalyseur. La proportion de l'activant ajouté peut varier entre environ 0,5 et 10 %, et de préférence entre environ 1 et 5 %, suivant la nature de l'activant et du support.

Les substances qui conviennent à la formation des composés carbonyle consistent dans un grand nombre de substances ou composés contenant un métal, et pouvant être réduits à l'état métallique, tels que les oxydes, carbonates, hydroxydes et autres. Il n'est pas nécessaire que les métaux soient à l'état pur, étant donné que la volatilisation du composé carbonyle provoque la

séparation des constituants qu'on désire. Par exemple, pour former le fer carbonyle, on peut employer divers types de fer en poudre, d'oxydes de fer réduits, ou certains minerais de fer réduits.

On forme les composés carbonyle en amenant le métal à l'état de fine division, ou la matière première contenant le métal, en contact avec CO ou un gaz riche en CO sous une pression appropriée et à une température assez élevée pour provoquer la réaction voulue, mais inférieure à la température de décomposition du composé carbonyle. Le tableau ci-dessous indique à titre d'exemple les températures de décomposition à la pression atmosphérique des métaux carbonyle les plus importants envisagés suivant l'invention, ainsi que les intervalles de température et de pression à choisir de préférence pour les préparer.

CARBONYLE.	TEMPÉRATURE DU COMMENCEMENT de la décomposition du carbonyle °C à la pression atmosphérique.	CONDITIONS ADOPTÉES DE PRÉFÉRENCE POUR L'OPÉRATION.	
		Température °C.	Pression en kg/cm <sup>2</sup> .
Ni(CO) <sub>4</sub> .....	60° C	10-121	7,0-42,1
Fe(CO) <sub>5</sub> .....	150	10-232	7,0-42,1
Cr(CO) <sub>6</sub> .....	130	10-177	7,0-42,1
Mo(CO) <sub>6</sub> .....	150	10-204	7,0-42,1
W(CO) <sub>6</sub> .....	150	10-204	7,0-42,1
[Co(CO) <sub>8</sub> ] <sub>2</sub> ..	53	10-107	7,0-42,1

Les vapeurs de carbonyle formées sont alors mises en contact avec la substance de support à l'état de division, sous une pression comprise entre la pression atmosphérique et environ 42,1 kg/cm<sup>2</sup> et à une température à laquelle le carbonyle se décompose rapidement, comprise généralement entre 121 et 399° C., suivant la nature du carbonyle métallique décomposé de façon à déposer le métal sur la substance de support dans les proportions désirées. La décomposition du carbonyle peut s'effectuer dans la chambre de réaction d'hydrogénation ou de synthèse elle-même. Dans ce cas, en particulier, il n'est pas nécessaire de déposer la totalité du métal carbonyle sur la surface de la substance de support et on peut obtenir de bons résultats avec des mélanges effectués mécaniquement du métal carbonyle et de la substance de support. Si la présence d'un activant est nécessaire dans le catalyseur finalement obtenu, on peut l'incorporer dans la substance de support par une imprégnation appropriée, par mélange avant de déposer le métal carbonyle, ou par addition continue ou intermittente, suivant les besoins, au moyen de solutions appropriées ou à l'état de sels fondus.

La préparation du métal carbonyle et sa dé-

composition sur la substance de support peuvent s'effectuer en faisant passer les composés gazeux respectifs sur les matières solides disposées en couches fixes dans des zones de réaction appropriées. Cependant, suivant une forme de réalisation de l'invention choisie de préférence, on applique la technique des solides fluidifiés au moins à la formation du métal carbonyle ainsi que, de préférence, à sa décomposition sur la substance de support.

A cet effet, on maintient la matière première contenant le métal en particules d'une grosseur d'environ 5 à 200 microns et dont environ 75% à 90% ont une grosseur de 20 à 100 microns, dans une zone de réaction sous forme d'une masse dense, turbulente, de matière solide fluidifiée, par un courant ascendant d'un gaz contenant du CO, de façon à lui faire acquérir une densité apparente d'environ 484 à 2420 kg/m<sup>3</sup> et un niveau supérieur nettement défini, dans les conditions de la réaction indiquées ci-dessus. Une vitesse linéaire superficielle du gaz d'environ 0,15 à 1,52 m/sec. convient généralement et dépend principalement du poids spécifique et de la grosseur des particules des matières solides. Cette préparation du métal carbonyle peut ainsi s'effectuer d'une manière absolument continue, en faisant arriver la charge de matières solides contenant le métal dans la couche fluidifiée et en faisant sortir les matières solides épuisées, en fonction de la vitesse de transformation du métal.

On peut ensuite amener les vapeurs de métal carbonyle formées au cours de la première opération du procédé, en contact avec une masse dense, turbulente, de la substance de support, fluidifiée d'une manière sensiblement analogue à celle qui vient d'être décrite. Les particules de la substance de support peuvent être en général un peu plus grosses que celles de la matière première contenant le métal, ainsi qu'il a été indiqué ci-dessus, et cette grosseur peut être comprise entre environ 50 et 500 microns. On peut diluer, s'il y a lieu, les vapeurs de carbonyle avec un gaz non oxydant, tel que l'azote et l'hydrogène, pour améliorer la fluidification.

Les catalyseurs suivant l'invention peuvent aussi être préparés en saturant, avec le métal carbonyle liquide ou une solution de ce composé, le support qui favorise la sélectivité et la décomposition peut s'effectuer par un chauffage instantané, par exemple en projetant la substance de support imprégnée à l'état de fine division dans une chambre chauffée à une température supérieure à la température de décomposition du métal carbonyle, par exemple dans le cas de Fe(CO)<sub>5</sub>, à environ 149° C. D'autres procédés

de décomposition appropriés consistent à faire subir au produit l'action des ultra-sons, des rayons ultra-violetts ou de la lumière solaire. Cependant, suivant la forme de réalisation choisie de préférence de l'invention, on incorpore le métal actif au support en faisant passer les vapeurs de métal carbonyle à travers ou sur le support, à une température appropriée qui, pour les catalyseurs au fer, est comprise entre environ 204 et 538° C. et de préférence égale à 315° C. La pression peut être comprise entre une et 50 atmosphères.

Cette dernière opération peut s'effectuer à la manière la plus avantageuse dans une installation de fluidification du type représenté sous forme semi-schématique sur la fig. 1 des dessins, ainsi qu'il est expliqué ci-après.

L'installation représentée sur la fig. 1 des dessins consiste, en principe, en une chambre de réaction de fluidification, verticale, de forme allongée, 10, entourée par une chemise de chauffage 20. La section de la partie supérieure de la chambre de réaction 10 est élargie pour former une zone de séparation 12 dans laquelle les matières solides en suspension se séparent des gaz.

En fonctionnement, la chambre de réaction 10 peut être alimentée par une conduite 1, en substance de support favorisant la sélectivité, à l'état de fine division, du type indiqué ci-dessus, dont les particules fluidifiables ont une grosseur d'environ 20 à 200 microns, et, de préférence, d'environ 50 à 150 microns. On introduit par une conduite 3 et une grille 5, dans la partie inférieure de la chambre de réaction 10, un mélange de vapeurs de métal carbonyle, par exemple de fer carbonyle, avec un gaz non oxydant tel que le méthane, l'azote ou l'hydrogène, à une vitesse superficielle réglée pour maintenir la substance de catalyseur, à l'état de fine division, sous forme de masse dense, turbulente, fluidifiée, dont le niveau supérieur L<sub>10</sub> est nettement défini. Une vitesse du gaz d'environ 0,09 à 0,9 m/sec. convient généralement, avec les particules des grosseurs indiquées ci-dessus, pour faire acquérir à la masse de matière solide fluidifiée une densité apparente d'environ 484 à 1610 kg/m<sup>3</sup>.

Le mélange des vapeurs de Fe(CO)<sub>5</sub> et du gaz non oxydant peut être obtenu en faisant arriver ces éléments en proportions appropriées dans la conduite 3, respectivement par les conduites 7 et 9. Mais on peut aussi préparer le mélange en faisant barboter le gaz non oxydant dans un récipient contenant le fer carbonyle liquide à la température ambiante et sous la pression normale.

On fait arriver dans la chemise de chauffage 20, par un ajutage 14, un fluide de chauffage approprié, tel que le Dowtherm, la vapeur surchauffée, et autres, de façon à chauffer la masse de matière solide fluidifiée dans la chambre de réaction 10, à une température supérieure à la température de décomposition du fer carbonyle, du préférence à une température d'environ 316 à environ 371° C. Le fluide de chauffage épuisé est extrait par un ajutage 16. En raison de l'excellente transmission de la chaleur et de la parfaite répartition du gaz et des matières solides dans la masse de matières solides fluidifiées, le fer carbonyle qui se forme se dépose uniformément sur toute la masse fluidifiée, en formant une pellicule sensiblement uniforme de fer sur les particules du catalyseur. L'épaisseur de la pellicule de fer peut être facilement réglée, de façon à correspondre aux teneurs indiquées ci-dessus, en choisissant d'une manière appropriée la teneur en fer carbonyle du gaz arrivant par la conduite 3 et/ou la durée de contact entre ce gaz et les matières solides et/ou le débit du mélange du gaz et des vapeurs. Les conditions propres à obtenir une teneur en fer d'environ 1 à 5 % en poids consistent à décomposer 4 à 20 kg de vapeur de fer carbonyle par 100 kg de la charge du support du catalyseur. Les vapeurs de carbonyle peuvent être diluées avec une proportion d'environ un demi à environ 100 volumes de méthane, azote, et autres, avant de les faire passer dans le support fluidifiable du catalyseur qui est maintenu à une température d'environ 316° C. La vitesse du gaz peut être d'environ 0,09 à 0,9 m/sec. et la pression absolue peut atteindre environ 28,1 kg/cm<sup>2</sup> et elle est comprise de préférence entre environ 0,35 et 3,5 kg/cm<sup>2</sup>.

Le gaz non oxydant et l'excès éventuel des vapeurs de fer carbonyle sont extraits au-dessus du niveau L<sub>10</sub> dans la zone de séparation 12 dans laquelle la majeure partie des matières solides en suspension se déposent en raison de la diminution de la vitesse du gaz. Le gaz sort finalement par une conduite 17 et peut être recyclé dans l'installation, si on le désire, après nouvelle séparation des matières solides dans des séparateurs ordinaires des gaz et des matières solides, tels que des cyclones, dispositifs de précipitation, filtres, et autres, non représentés. On peut ramener les matières solides séparées dans la chambre de réaction 10, les faire passer dans la chambre de réaction de synthèse, ou les mettre au rebut.

On peut extraire le catalyseur fini par une conduite de trop-plein 18 ou par une conduite d'évacuation inférieure 22, et le faire arriver directement dans une chambre de réaction de

synthèse des produits fluidifiés ordinaire. Au lieu de faire arriver la charge fraîche de la substance de support par la conduite 1, on peut la faire arriver par une conduite 24 et la mettre en suspension dans les gaz de la charge dans la conduite 3, d'une manière connue en soi dans la technique des opérations avec un catalyseur fluidifié. On peut faire fonctionner l'installation représentée sur le dessin d'une manière continue ou par intermittences. Une installation analogue peut servir à activer une couche fixe de la substance de support du catalyseur.

Il doit être bien entendu que l'installation représentée sur le dessin peut servir d'une manière sensiblement analogue pour la réactivation par un métal catalytique tel que le fer des catalyseurs désactivés du type envisagé.

L'installation représentée sur la fig. 2 des dessins consiste en principe en deux chambres de réaction des produits fluidifiés ordinaires 220 et 250 dont le fonctionnement et la coopération sont décrits ci-après en tant que s'appliquant, à titre d'exemple, à la préparation d'un catalyseur du type au fer, convenant à la synthèse des hydrocarbures à partir de CO et H<sub>2</sub>. Cependant, il doit être bien entendu qu'on peut préparer d'autres catalyseurs du type envisagé d'une manière sensiblement analogue.

En fonctionnement, une trémie d'alimentation 201 contient une masse à l'état de fine division d'une matière contenant du fer, telle qu'un minerai de fer réduit, ou du fer métallique en particules d'une grosseur d'environ 20 à 100 microns. Cette matière peut s'écouler, sous l'action de la pesanteur, de la trémie 201, par des conduites 203 et 205, dans la chambre de réaction 220. En même temps, on fait arriver par une conduite 207 à la partie inférieure de la chambre de réaction 220, de l'oxyde de carbone ou un gaz riche en oxyde de carbone tel que du gaz de gazogène, du gaz à l'eau, du gaz de la charge de synthèse, ou autres, qui pénètre dans cette chambre à travers un dispositif répartiteur tel qu'une grille ou écran perforé 209. Si on le désire, on peut faire passer la matière contenant du fer par des conduites 203 et 211 dans la conduite d'arrivée du gaz 207, pour former dans cette conduite une suspension diluée de matière solide dans le gaz, qui pénètre dans la chambre de réaction 220 par la grille 209 d'une manière connue en soi dans la technique des matières solides fluidifiées. Dans ce dernier cas, en particulier, la conduite 203 peut avoir la forme d'une colonne de charge ordinaire, ventilée par des ajutages 213, et d'une hauteur suffisante pour créer la pression pseudo-hydrostatique qui est nécessaire pour refouler la suspension de la conduite 207 dans la chambre de réaction

220 à l'encontre des pressions combinées pseudo-hydrostatique et du gaz de la chambre de réaction. On règle le débit des gaz et des matières solides et la vitesse superficielle du gaz dans la chambre de réaction 220, de façon à y former une masse dense, turbulente, fluidifiée,  $M_{220}$ , d'une densité d'environ 645 à 1612 kg/m<sup>3</sup> et possédant un niveau supérieur nettement défini  $L_{220}$ . Une vitesse du gaz d'environ 0,15 à 0,45 m/sec. convient à cet effet avec des particules de la grosseur indiquée.

La chambre de réaction 220 est pourvue d'un dispositif courant régulateur de la température, tel qu'un serpentín de transmission de chaleur 215 qui peut être alimenté avec un fluide de transmission de chaleur approprié tel que le Dowtherm, la vapeur, ou autre, de façon à maintenir la masse  $M_{220}$  à la température de la réaction voulue d'environ 10 à 232° C. La pression dans la chambre de réaction 220 est maintenue de préférence à une valeur d'environ 7,0 à 42 kg/cm<sup>2</sup>, dans le cas de l'exemple choisi. Dans ces conditions, CO réagit rapidement avec le fer pour former du fer carbonyle. On peut extraire les matières solides épuisées, de la masse  $M_{220}$ , de haut en bas, à travers un puits d'évacuation 217 et une conduite 219, à un débit normalement à peu près égal à celui de l'arrivée de la charge des matières solides par les conduites 205 et/ou 211. Cependant, on peut faire varier le débit de l'arrivée et de la sortie des matières solides en faisant varier la hauteur du niveau de la couche  $L_{220}$  et, avec elle, la quantité de matières solides maintenue dans la chambre de réaction 220 et la durée de contact dans cette chambre. On choisit d'une manière tout à fait générale les dimensions et les conditions de fonctionnement de la chambre de réaction 220, de façon à former un léger excès de métal carbonyle par rapport à la quantité qui est nécessaire pour obtenir la teneur en métal voulue au cours de l'opération de décomposition qui s'effectue dans la chambre 250. On peut ramener dans la trémie 201 le fer non transformé extrait par la conduite 219 pour le traiter de nouveau dans la chambre de réaction 220.

La teneur en CO des gaz introduits par la conduite 207 est choisie de préférence de façon à consommer à peu près complètement le CO pendant son trajet dans la chambre de réaction 220. La teneur en CO libre des vapeurs sortant de la chambre de réaction 220 est ainsi réduite au minimum, et par suite, la réaction de décomposition ultérieure du fer carbonyle dans la chambre de réaction 250 est favorisée. S'il est nécessaire de le faire pour assurer une fluidification convenable, on peut diluer le gaz de la conduite 207 dans des gaz inertes tels que CO<sub>2</sub>,

N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, et autres. Lorsque la chambre de réaction 250 sert de chambre de synthèse, il n'est pas nécessaire de réaliser un degré de transformation élevé du CO dans la chambre de réaction 220. Le CO n'ayant pas réagi peut être, dans ce cas, recyclé ou mélangé avec le gaz de la charge de la réaction de synthèse.

Les vapeurs de fer carbonyle qui se forment dans la masse  $M_{220}$  sont extraites au-dessus du niveau  $L_{220}$  et pénètrent dans une chambre de séparation 222 de plus grande section, dans laquelle la plupart des matières solides entraînées se déposent en raison de la diminution de la vitesse du gaz. Les matières solides fines qui restent en suspension peuvent être séparées des vapeurs dans un dispositif ordinaire de séparation des matières solides et des gaz 224 qui peut comprendre des filtres, cyclones, dispositifs de précipitation, et autres. Les matières solides séparées dans le dispositif 224 peuvent être renvoyées, par la conduite 226 dans la masse  $M_{220}$ . Les vapeurs de carbonyle sortent par une conduite 228 et arrivent par une conduite 230 dans la chambre de réaction 250 pour y être traitées à la manière décrite ci-après.

Une substance de support sensiblement inactive, et à l'état de fine division, telle qu'un aluminat de zinc, un produit hétérogène de silice et d'alumine, contenant environ 90 % d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 12 % de SiO<sub>2</sub> ou 50 % de SiO<sub>2</sub> et 3 % d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ou un produit hétérogène de silice et de magnésie contenant environ 88 % de MgO et 12 % de SiO<sub>2</sub>, ou des produits hétérogènes analogues, qui peuvent être imprégnés avec environ 0,5 à 10 % et, de préférence, environ 1 à 5 % d'un activateur tel qu'un halogénure, oxyde, ou carbonate de potassium ou de sodium, et dont les particules ont une grosseur comprise entre 100 et 200 microns environ, s'écoule d'une trémie 232, par une colonne de charge 234 et des conduites 236 et/ou 238, dans la chambre de réaction 250 en principe à la manière décrite à propos de la chambre 220. La colonne de charge 234 est pourvue de tubulures de ventilation 240.

Les vapeurs de fer carbonyle qui arrivent par la conduite 228 à peu près à la température de la chambre de réaction 220, pénètrent dans la chambre de réaction 250 par la conduite 230 et la grille 242 et si on le désire, en même temps qu'une substance de support à l'état de fine division amenée par la conduite 238. Les conditions de fluidification dans la chambre de réaction 250 sont sensiblement les mêmes que celles exposées à propos de la chambre de réaction 220, sauf que la densité apparente de la masse  $M_{250}$ , dont le niveau est désigné par

$L_{250}$  peut être un peu plus faible, c'est-à-dire d'environ 322 à 966 kg/m<sup>3</sup> pour la grosseur des particules et la vitesse du gaz indiquées. Si on le désire, on peut faire arriver un gaz non oxydant tel que H<sup>2</sup>, N<sup>2</sup>, et autre, en proportions quelconques appropriées, par une conduite 245, pour contribuer à la fluidification de la masse  $M_{250}$ .

La chambre de réaction 250 est pourvue d'un dispositif de chauffage approprié tel qu'un serpentín 244 dans lequel on fait passer un fluide de chauffage tel que le Dowtherm, la vapeur surchauffée, et autre, de façon à chauffer la masse fluidifiée de la chambre de réaction 250 à une température supérieure à la température de décomposition du fer carbonyle, et, de préférence, à une température d'environ 315 à 371° C. En raison de l'excellente transmission de la chaleur et de la parfaite répartition du gaz et des matières solides dans la masse de matières solides fluidifiées, le fer carbonyle formé se répartit uniformément dans toute la masse  $M_{250}$  en formant une pellicule sensiblement uniforme de fer sur la surface des particules de la substance de support. L'épaisseur de la particule de fer peut être facilement réglée, de façon à correspondre aux teneurs en métal indiquées ci-dessus, en choisissant d'une manière appropriée la teneur en fer carbonyle du gaz arrivant par la conduite 230 et/ou la durée de contact entre le gaz et les matières solides et/ou le débit du mélange du gaz et des vapeurs.

Les gaz en excès et les vapeurs de fer carbonyle non transformé sont extraits au-dessus du niveau  $L_{250}$  dans une zone de séparation 252 et dans un séparateur des gaz et des matières solides 254 d'où les matières solides séparées peuvent être renvoyées par une conduite 256 dans la masse  $M_{250}$ . Les gaz et les vapeurs ainsi sensiblement débarrassés de matières solides, peuvent s'échapper par une conduite 258 ou être recyclés par des conduites 260 et 228 dans la conduite d'arrivée du gaz 230 ou par des conduites 260 et 261 dans la conduite d'arrivée du gaz 207 de la chambre de réaction 220, pour effectuer la réduction et/ou la formation de carbonyle dans la chambre de réaction 220. On peut extraire le catalyseur fini à la composition voulue par un puits d'évacuation 247 et une conduite 249 pour le stocker ou le faire arriver directement dans une chambre de synthèse séparée, non représentée, à un débit permettant de régler la quantité du produit maintenu dans la chambre de réaction 250 et la durée de contact dans cette chambre, ainsi qu'il a été décrit à propos de la chambre de réaction 220.

Dans une forme de mise en œuvre préférée de

l'invention, la chambre 250 peut être la chambre de réaction de synthèse elle-même fonctionnant à une température de synthèse d'environ 315 à 399° C, et sous une pression d'environ 14,0 à 28,1 kg/cm<sup>2</sup>. Dans ce cas, on fait arriver par la conduite 245 un gaz de synthèse contenant H<sup>2</sup> et CO en proportions d'environ 1 à 2 : 1. La chambre de réaction 250 peut être alimentée par la trémie 232 avec une quantité de la substance de support suffisante pour y maintenir la teneur voulue. Aucun supplément appréciable de la matière de support n'est nécessaire. On peut faire arriver les vapeurs de fer carbonyle d'une manière continue, ou par intermittences, par la conduite 228 en les faisant alterner avec le gaz de synthèse ou simultanément à ce gaz, en proportions de nature à maintenir sur le catalyseur la teneur en fer voulue. Bien que le métal arrive d'une manière continue sous forme de carbonyle, la proportion voulue peut être sensiblement maintenue par une perte correspondante de fines riches en fer à travers le séparateur 254. Les pertes éventuelles de la substance de support peuvent être compensées par l'arrivée de cette substance en quantités dosées par la trémie 232. Au lieu de faire arriver les vapeurs de carbonyle directement dans la chambre de réaction 250, on peut les faire absorber par un courant de recyclage refroidi 262 de la matière fluidifiée sortant de la chambre de réaction 250 avant qu'elles y reviennent. On réalise ainsi une répartition plus uniforme du métal fortement actif. Les fines riches en fer perdues dans le séparateur 254 peuvent être récupérées par un moyen quelconque approprié, par exemple par une épuration avec de l'huile, et retournées à la trémie 201 pour être réutilisées.

Lorsque la chambre de réaction 250 sert de chambre de synthèse, on peut opérer dans les conditions suivantes pour obtenir un rendement en hydrocarbures à C<sup>4</sup> et supérieurs d'environ 180 à 190 cm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> de H<sup>2</sup>+ CO consommé : pression 28,1 kg/cm<sup>2</sup>, température 343° C, rapport H<sup>2</sup>/CO = 2/1, rapport de recyclage = 2 à 3/1, et débit de la charge correspondant à environ 4,2 — 5,6 m<sup>3</sup> par heure de H<sup>2</sup>+ CO par kg de fer.

Il est évident pour les spécialistes que les colonnes de charge 203 et 234 peuvent être remplacées par un dispositif quelconque approprié faisant circuler les matières solides à l'état de fine division, tel que des transporteurs à vis sans fin, des trémies à distributeur, et autres.

Les exemples suivants faciliteront encore la compréhension de l'invention.

*Exemple 1.* — On prépare un aluminat de

zinc  $ZnO$ ,  $Al_2O_3$ , en ajoutant une solution de  $ZnSO_4$  à une solution d'aluminate de sodium, puis en filtrant le précipité, en le séchant et en le calcinant à  $650^\circ C$ . On imprègne le produit avec une solution de  $K_2CO_3$ , on le sèche en atmosphère de  $CO_2$  et on le met sous forme de sphérules. On introduit une partie du catalyseur, qui contient maintenant environ 5 % de  $K_2CO_3$ , dans une chambre de réaction et on le chauffe à  $330^\circ C$ . environ. On fait barboter un courant d'azote dans un récipient contenant du fer carbonyle liquide, à la température ambiante et sous la pression normale, et on fait passer le gaz partiellement saturé de  $Fe(CO)_5$  dans la chambre de réaction contenant environ  $50\text{ cm}^3$  d'aluminate de zinc activé par  $K_2CO_3$  jusqu'à ce que 1 % environ en poids de fer carbonyle se soit déposé sur le catalyseur.

La partie non traitée du catalyseur et celle qui a été traitée par le fer carbonyle servent de catalyseurs de synthèse dans une installation d'essai de laboratoire à une température d'environ  $330^\circ C$ , sous une pression d'environ  $17,5\text{ kg/cm}^2$  et avec une proportion de  $H_2/CO$  de la charge de 1 : 1.

Les résultats de ces essais sont indiqués ci-dessous :

CATALYSEUR.	$ZnO, Al_2O_3$ NON TRAITÉ.	5 % $K_2CO_3$ TRAITÉ AVEC $Fe(CO)_5$ .
Teneur moyenne en fer du catalyseur en poids % ...	0,0	1,0
Durée de l'essai en heures ..	0,138	158-160
Débit de la charge de gaz de synthèse en $\sqrt{V}$ heures. ...	400	250
Degré de transformation de $CO$ % .....	5	98
Rendement en hydrocarbures à $C^4$ et supérieurs en $\text{cm}^3/\text{m}^3 H_2 + CO$ consommé. ...	négligeable.	307
Teneur moyenne en carbone dans la couche de catalyseur à l'exclusion de la paraffine, en poids % .....	négligeable.	1,3

*Exemple 2.* — On prépare un catalyseur contenant 46 % de fer carbonyle, 50 % de  $SiO_2$ , 3 % d' $Al_2O_3$  et 1 % de  $K_2O$  à peu près à la manière décrite à propos de la fig. 2.

On a essayé ce catalyseur dans une installation de laboratoire à couche fixe dans les conditions et avec les résultats indiqués ci-après :

Température  $C^\circ$ ,  $316^\circ C$ ;  
Pression absolue,  $\text{kg/cm}^2$ , 17,5;  
Proportions  $H_2/CO$ , 1,17/1;  
Débit horaire  $V/h$ , 200;

Durée de l'essai en heures, 141-164;  
Compensation des matières, poids %, 89;  
Degré de transformation de  $CO$   
% entrée, 84;  
% sortie, 82;

Rendement en huile  $\text{cm}^3/\text{m}^3 H_2 + CO$  cons., 145;

Rapport de répartition  $C^4 + C^1 +$ , 0,50;

Rendement en  $C^3 + 1/\text{m}^3 H_2 + CO$  cons., 215.

On voit d'après les résultats qui précèdent qu'on peut préparer des catalyseurs de synthèse actifs et sélectifs en décomposant le fer carbonyle sur des bases fluidifiables, sensiblement inactives, suivant l'invention telles que les aluminates synthétiques. La quantité de carbone formée n'est qu'une fraction de celle qu'on obtient avec des catalyseurs de fer ordinaires d'activité et de sélectivité comparables, ce qui indique une résistance supérieure à la désagrégation. Le catalyseur suivant l'invention possède donc les propriétés combinées d'une activité maximum et d'une grande sélectivité à l'égard du produit liquide, avec une plus faible tendance à la formation de dépôts de carbone et une forte résistance au frottement et à la désagrégation, qui le rendent remarquablement apte aux opérations de fluidification. Un autre avantage résulte du fait que ces résultats remarquables peuvent être obtenus avec une teneur en fer du catalyseur ne dépassant pas 0,2 % en poids et qui peut être facilement maintenue constante par des réactivations continues ou intermittentes, en décomposant le fer carbonyle.

Bien que les résultats qui précèdent aient été obtenus en opérant avec une couche fixe, il y a lieu de remarquer que les catalyseurs suivant l'invention soutiennent avantageusement la comparaison avec les catalyseurs ordinaires du type au fer dans les opérations avec couches fluidifiées, bien que les débits de gaz plus forts, le rapport élevé de recyclage et la forte turbulence qui caractérisent ces opérations ont pour effet, d'une manière tout à fait générale, de diminuer légèrement le degré de transformation et le rendement en produit liquide et d'augmenter sensiblement la quantité des dépôts de carbone et la désagrégation du catalyseur. Il en résulte que les catalyseurs suivant l'invention conviennent particulièrement aux opérations avec couches fluidifiées, en raison des caractéristiques combinées précitées qui leur sont propres, lorsqu'on les prépare en particules d'une grosseur fluidifiable en principe à la manière décrite ci-dessus. Les conditions des opérations de synthèse avec couches fluidifiées sont connues et n'ont pas besoin d'être décrites en détail pour permettre aux spécialistes de comprendre parfaitement l'in-

vention. En résumé, les conditions dans lesquelles on opère sont : température comprise entre environ 288 et 399° C, pression comprise entre environ 14,0 et 45,6 kg/cm<sup>2</sup>, grosseur des particules comprise entre environ 20 et 150 microns, vitesse superficielle des gaz comprise entre environ 0,09 et 0,9 m/sec., densité de la couche comprise entre environ 480 et 1600 kg/m<sup>3</sup>, proportions de la charge de H<sup>2</sup>/CO d'environ 0,8 à 3 : 1 et rapport de recyclage d'environ 0,5 à 4.

La préparation du catalyseur et la synthèse des hydrocarbures effectués l'une ou l'autre, ou les deux, par le procédé à couche fluidifiée en présence du catalyseur suivant l'invention, ont l'avantage important, par rapport au procédé à couche fixe, de permettre de maintenir la teneur en fer sensiblement constante du fait de la forte turbulence de la couche fluidifiée. Au contraire, lorsqu'on opère par le procédé à couche fixe, le fer carbonyle se dépose de préférence sur les couches de la substance de support qui vient en contact en premier lieu avec le carbonyle au cours de la préparation du catalyseur, en troublant sensiblement la marche de l'opération. On a pu s'en rendre compte en constatant que la première fraction de 10 % de la couche d'un catalyseur de fer carbonyle préparé par le procédé à couche fixe contenait environ 8,4 % de fer tandis que les 90 % restants de la couche ne contenaient que 0,19 % de fer.

L'invention ne doit pas être considérée comme limitée par une théorie quelconque du mécanisme de l'opération ou du catalyseur, ni aux résultats des essais donnés ci-dessus, qui n'ont été choisis qu'à titre d'exemples.

#### RÉSUMÉ.

A. Procédé de préparation de catalyseurs d'hydrogénation résistant à la désagrégation, caractérisé par les points suivants, séparément et en combinaisons :

1° On amène du CO en contact avec un métal possédant une activité catalytique, dans des conditions propres à la formation d'un composé carbonyle de ce métal, et on décompose le composé carbonyle ainsi formé sur une substance de support sensiblement inactive possédant une forte résistance à la désagrégation, de façon à déposer une faible quantité de ce métal sur la substance de support;

2° Le métal est choisi parmi ceux des groupes VI et VIII de la table périodique;

3° La substance de support se fluidifie facilement;

4° Cette substance contient de l'alumine;

5° Le métal est le fer;

6° On amène le CO en contact avec une masse fluidifiée, dense, turbulente, de matières solides

à l'état de fine division, contenant le métal, dans une première zone de réaction, et on amène le composé carbonyle ainsi formé à l'état de vapeur en contact avec une masse fluidifiée, dense, turbulente de la substance de support en particules d'une grosseur fluidifiable maintenue dans une seconde zone de réaction;

7° On ramène à la première zone de réaction le gaz qui s'échappe de la seconde;

8° On ramène à la première zone de réaction les fines de la substance de support du métal qui sortent de la seconde zone de réaction;

9° La zone de réaction est une zone de transformation de CO avec H<sup>2</sup> dans laquelle se forment des hydrocarbures normalement liquides;

10° Pour préparer un catalyseur au fer servant à la synthèse des hydrocarbures à partir de CO et H<sup>2</sup>, on décompose le fer carbonyle sur un support sensiblement inactif, favorisant la sélectivité de façon à déposer environ 0,2 à 10 % en poids de fer carbonyle sur le support activé;

11° Le fer carbonyle est amené en contact avec le support à une température convenant à sa décomposition;

12° Le support à l'état de masse dense, turbulente de matières solides à l'état de fine division est fluidifié par un mélange ascendant de vapeurs de fer carbonyle avec un gaz non oxydant.

B. Catalyseur de fer convenant à la synthèse des hydrocarbures à partir de CO et H<sup>2</sup>, caractérisé par les points suivants, séparément ou en combinaisons :

1° Il consiste en principe en un support sensiblement inactif favorisant la sélectivité et supportant une faible proportion de fer carbonyle;

2° Le support est un aluminale synthétique activé par une faible proportion d'un activant alcalin;

3° L'aluminale est l'aluminale de zinc;

4° Le support est un catalyseur de cracking activé par une faible proportion d'un activant alcalin;

5° Le support est un carbonate d'un métal du groupe II de la table périodique;

6° Les particules fluidifiables du catalyseur ont une grosseur d'environ 20 à 200 microns.

C. Procédé d'hydrogénation catalytique de substances carbonées, caractérisé en ce qu'on les amène en contact avec l'hydrogène en présence du catalyseur précité.

D. Procédé de préparation de produits de transformation précieux à partir de CO et H<sup>2</sup>, en présence du catalyseur du type au fer précité, caractérisé par les points suivants, séparément ou en combinaisons :

1° On amène CO et H<sup>2</sup> en proportions de

synthèse et dans des conditions de synthèse en contact avec le catalyseur précité;

2° Le catalyseur contient environ 0 à 7% en poids de carbonate de potassium à titre d'acti-  
vant;

3° Le catalyseur est sous forme de masse dense, turbulente de particules à l'état de fine division fluidifiées par les réactifs gazeux et les produits de la réaction;

4° On réactive le catalyseur en faisant passer sur lui des vapeurs de fer carbonyle dans des

conditions provoquant la décomposition du carbonyle;

5° Les particules fluidifiables du support du catalyseur fluidifiées par le passage de bas en haut du mélange de vapeurs de fer carbonyle et d'un gaz non oxydant, sont maintenues à un niveau supérieur nettement défini.

Société dite :

STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Per preparation r

SAMONNOT, RINUT, BLUNDELL et POSE.

N. 971,889

Robert C. Cline  
Standard Oil Development Company

Pl. 24/25

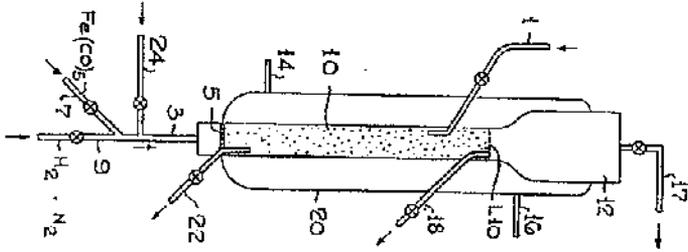


FIG-1

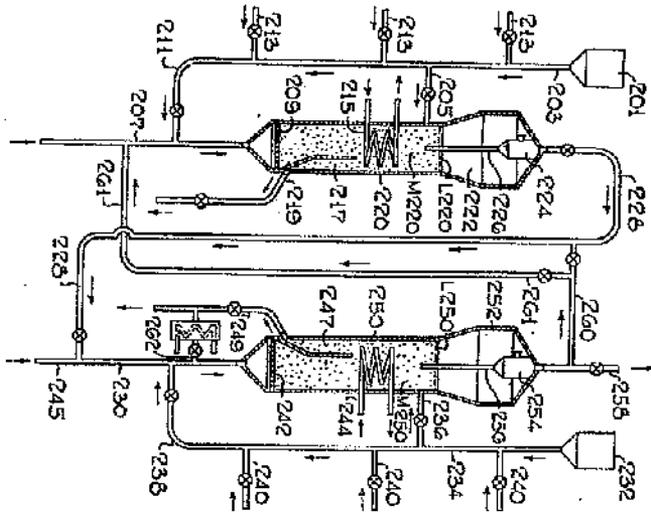


FIG-2

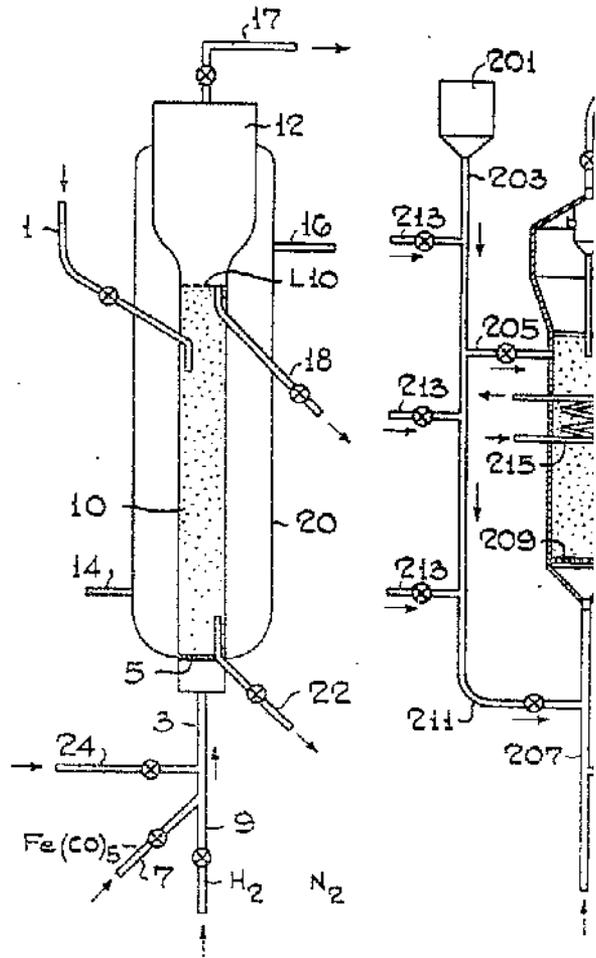


FIG - 1

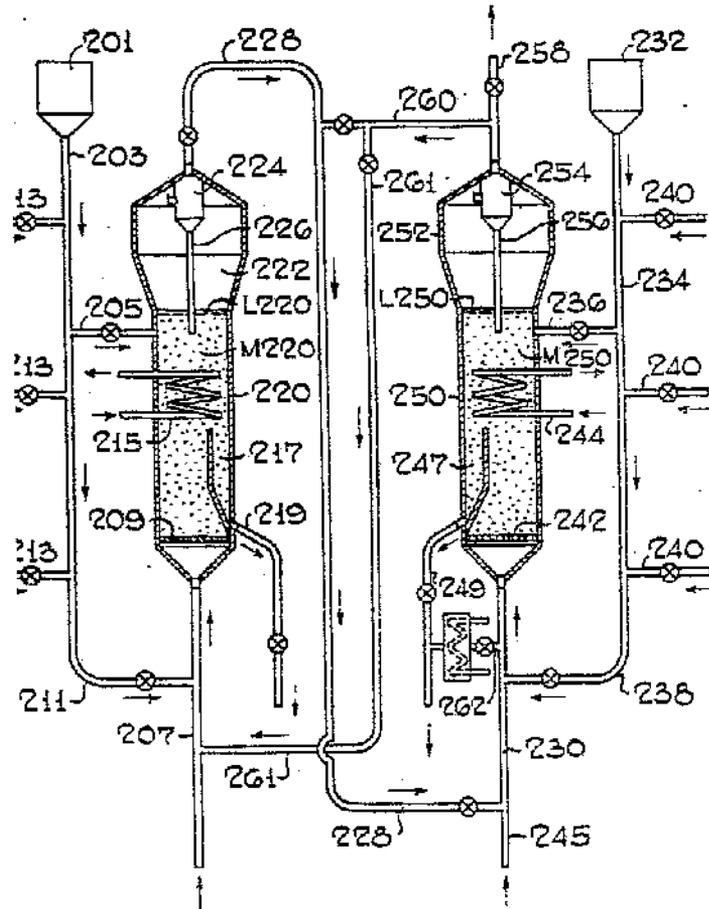


FIG - 2