

MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 915.586

Procédé de synthèse des hydrocarbures.

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

Demandé le 8 octobre 1945, à 14^h 35^m, à Paris.

Délivré le 22 juillet 1946. — Publié le 19 novembre 1946.

(Demande de brevet déposée aux Etats Unis d'Amérique le 20 avril 1944, au nom de M. James F. Black. — Déclaration du déposant.)

L'invention concerne un procédé de synthèse des hydrocarbures en partant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène.

La réaction entre l'oxyde de carbone et l'hydrogène est connue et s'accomplit dans des conditions diverses, non seulement pour préparer des hydrocarbures contenant plus d'un atome de carbone par molécule, mais encore, lorsqu'on fait réagir la vapeur d'eau pendant l'opération, des composés organiques oxygénés. La réaction peut s'accomplir dans le vide, à la pression atmosphérique, ou à une pression supérieure, mais en général, pour préparer des hydrocarbures et, plus particulièrement les hydrocarbures normalement liquides, on opère d'habitude à la pression atmosphérique ou à une pression légèrement supérieure.

Les températures auxquelles la réaction s'accomplit jusqu'à présent ont une valeur extrêmement critique, car des variations atteignant 3 à 5,5° C à partir d'une température appropriée donnent lieu à des variations considérables dans la nature des produits et dans le rendement des hydrocarbures normalement liquides obtenus. De plus, ce problème est difficile à résoudre parce que la réduction de l'oxyde de carbone par l'hydrogène moléculaire est une réaction fortement exothermique et qu'on rencontre des difficultés considérables dans l'établissement des procédés servant à la régler.

Les catalyseurs que l'on emploie sont les catalyseurs Fischer-Tropsch ordinaires tels que par exemple des mélanges de fer ou de cobalt avec de la magnésie, de l'oxyde de thorium, etc.

Or, il a été découvert qu'on peut employer un nouveau catalyseur pour réaliser la réduction de l'oxyde de carbone par l'hydrogène moléculaire, sans qu'il soit nécessaire de régler la température avec précision, car le nouveau catalyseur destiné à ce type de réduction n'est pas aussi sensible aux variations de température que ceux qui ont été employés jusqu'à présent à cet effet. Le nouveau catalyseur consiste dans un chromite de nickel, qui peut s'il y a lieu, subir une réduction par l'hydrogène avant d'être utilisé dans la réaction de synthèse, quoiqu'il ne soit pas nécessaire de le faire si, pour des raisons d'économie, on désire employer directement dans le catalyseur le chromite de nickel venant d'être préparé. Selon une autre façon d'identifier ce catalyseur, on peut le considérer comme étant un mélange d'oxyde de nickel et d'oxyde de chrome. Le catalyseur peut être préparé par plusieurs moyens, dont l'un est le suivant :

Exemple 1. — On dissout 1163 gr. de cristaux de nitrate de nickel dans 3200 cmc. d'eau et on amène la solution à une température d'environ 74° C. On dissout séparément 504 gr. de bichromate d'ammonium dans

2400 cmc. d'eau et on y ajoute 500 cmc. d'hydroxyde d'ammonium concentré. On ajoute cette seconde solution, sous forme d'un mince filet, et en agitant sans cesse, à la solution de nitrate de nickel que l'on maintient à 74° C environ pendant l'addition. On filtre le précipité qui en résulte, on le sèche à 150° C et on le chauffe vers 370° C, température à laquelle on le calcine pendant environ une heure. Puis, on réduit le catalyseur à l'état de granules et on l'emploie à l'état de masse catalytique dans la réduction de l'oxyde de carbone par l'hydrogène suivant les exemples donnés ci-après.

Le catalyseur peut être préparé par d'autres procédés. Par exemple il n'est pas nécessaire d'employer le nitrate de nickel comme source de nickel, car on peut aussi employer le sulfate, chlorure, carbonate, etc., de nickel. De même le bichromate d'ammonium peut être remplacé, à titre d'autre élément du catalyseur, par l'acide chromique et l'hydroxyde d'ammonium, ou par le chromate d'ammonium et on peut aussi employer les chromates et bichromates de sodium et de potassium. Si on le désire, on peut aussi préparer le catalyseur en partant de mélanges d'oxyde de nickel et d'oxyde chromique, préparés séparément et mélangés entre eux. La préparation du chromite de nickel peut aussi subir diverses autres variantes. Si on emploie le sulfate de nickel, on peut opérer d'une manière spéciale donnant la certitude de l'élimination des dernières traces des ions sulfate en employant de grandes quantités de chromate ammoniacal et en lavant le précipité à plusieurs reprises, en le redissolvant en mélange avec l'acide chromique, en le diluant avec de l'eau distillée et en le reprécipitant par une solution aqueuse d'ammoniaque. Ce procédé d'élimination du sulfate est déjà connu, mais comme le catalyseur est empoisonné dans une certaine mesure par la présence du soufre, des précautions doivent être prises si on emploie le sulfate de nickel, pour éliminer aussi complètement que possible les ions sulfate existant éventuellement dans le catalyseur précipité.

Des précautions doivent être prises pour assurer l'élimination du soufre et des composés sulfurés des charges de matière première servant à la préparation des hydrocarbures. Les sources appropriées de la charge sont la plupart des sources quelconques d'oxyde de carbone et de même des sources quelconques d'hydrogène.

Des sources appropriées sont : le gaz à l'eau, les gaz obtenus par l'hydrogénation réglée de la houille ou par tout autre procédé de gazéification des combustibles carbonés solides tels que le coke, la lignite, le charbon minéral, etc., par la transformation de gaz naturel, par la réaction du méthane avec la vapeur et/ou l'oxyde de carbone, ou en faisant subir aux gaz d'hydrocarbures des combustions réglées et incomplètes. Cependant on doit avoir soin de traiter ces mélanges gazeux bruts avec des alcalis caustiques ou avec la triéthanolamine ou autre matière appropriée à réaction basique, de façon à en éliminer le soufre et les produits contenant du soufre, car ils ont tendance à empoisonner le catalyseur pendant l'opération de transformation ultérieure. D'une manière générale, le rapport entre l'hydrogène moléculaire et l'oxyde de carbone doit être réglé entre environ 1,8 : 1 et environ 2,5 : 1 en volume, quoiqu'on puisse aussi employer des volumes égaux d'hydrogène et d'oxyde de carbone. Le débit dans l'opération de réduction de l'oxyde de carbone par l'hydrogène moléculaire dans la chambre de catalyse peut être compris entre environ 50 et environ 150 volumes de gaz par volume de catalyseur par heure et de préférence entre 100 et environ 135 volumes du mélange gazeux de synthèse par volume de catalyseur par heure.

Quoiqu'il ne soit pas indispensable de le faire pour obtenir des rendements excellents en hydrocarbures contenant plus d'un atome de carbone par molécule, on améliore parfois l'activité du catalyseur en l'oxydant et en le réduisant ensuite avant de le mettre en service. Cette manière de faire est très souvent avantageuse lorsque le catalyseur a commencé à perdre son activité initiale, après avoir été mis en service pendant un certain temps. L'oxydation réglée du catalyseur tend à le débarrasser des impuretés carbonées, telles que la paraffine et les substances analogues à point de fusion élevé et, du moment qu'il a été oxydé, il est nécessaire de le réduire de nouveau avant de le mettre en service. D'autre part, il suffit de réduire le catalyseur nouvellement préparé par l'hydrogène moléculaire dans des conditions réglées pour obtenir une substance catalytique fortement active en nickel et chrome métalliques. Les conditions de la réduction réglée du mélange d'oxyde de nickel et de chrome sont connues et n'ont pas besoin d'être répétées.

Exemple 2. — On réduit le catalyseur préparé par le procédé de l'exemple 1 en faisant passer en contact avec lui environ 2000 volumes d'hydrogène moléculaire par volume de catalyseur par heure à une température d'environ 404° C pendant une période d'environ 5 heures. Puis on introduit ce catalyseur dans une chambre de réaction, maintenue à une température d'environ 182° C et on y fait passer, avec un débit d'environ 118 v/v/h un mélange d'hydrogène moléculaire et d'oxyde de carbone en proportion en volume d'environ 1,97 : 1. On obtient par cette réaction un rendement d'environ 179 cmc. d'hydrocarbures normalement liquides par mc. dans les conditions de température et de pression normales.

Exemple 3. — On prépare une autre charge d'un catalyseur de chromite de nickel de la même manière que dans l'exemple 1 et on le réduit par l'hydrogène passant avec un débit de 2200 v/v/h à une température de 400° C. Puis on met le catalyseur en service en contact avec un mélange de gaz de synthèse, d'hydrogène et d'oxyde de carbone en proportion en volume d'environ 2 : 1 à la pression atmosphérique et avec un débit variant entre 111 environ et 113 environ v/v/h. La température dans la chambre de réaction varie entre environ 181° C et environ 184° C et l'opération se poursuit pendant une durée totale de 97 heures. Au bout des premières 25 heures de fonctionnement, le rendement varie entre environ 132 et environ 168 cmc. d'hydrocarbures normalement liquides par mc. de gaz de synthèse, mesurés dans les conditions de température et de pression normales.

Le procédé suivant l'invention peut subir diverses variantes sans qu'on s'écarte du principe de l'invention. Par exemple, le chromite de nickel n'a pas besoin d'être réduit directement en granules, mais peut être employé sur un support approprié tel que par exemple un gel de silice, un gel d'alumine, la terre d'infusoires, le kieselguhr, le charbon de bois activé ou tout autre support poreux approprié. L'incorporation du chromite de nickel au support peut s'effectuer de diverses manières. Par exemple, on peut précipiter directement le catalyseur dans la solution du support en imprégnant le support avec la solution de nitrate de nickel, puis en mélangeant le support en solution avec l'élément de chromate ammoniacal approprié de

la masse de catalyseur, puis en évacuant l'excès de solution et en calcinant le support imprégné avec le catalyseur. De même, le chromite de nickel peut être appliqué sur les diverses particules du support, puis calciné et réduit à l'état de couche sur le catalyseur. De même, l'emploi de ce catalyseur en combinaison avec la réduction de l'oxyde de carbone par l'hydrogène moléculaire peut subir diverses autres variantes sans qu'on s'écarte du principe de l'invention.

Le chromite de nickel préparé par calcination du complexe de chromate de nickel et d'ammonium peut servir aux opérations dites "fluidifiées" sans subir d'autres traitements. Les catalyseurs en chromite de nickel ou en oxyde de nickel-oxyde de chrome, préparés par d'autres procédés peuvent être broyés en grains de grosseur convenant à une opération fluidifiée. On a aussi constaté que le catalyseur se fluidifie facilement lorsqu'il est préparé sur un support approprié, tel qu'un gel de silice, l'alumine, l'argile, la banxite, les gels de silice et d'alumine, le kieselguhr et d'autres matières poreuses ou gélatinenses.

L'opération fluidifiée peut être effectuée dans une installation quelconque appropriée. Divers types d'installations catalytiques peuvent être employés, tels que les chambres de réaction catalytique du type à lit de catalyseur, comportant de préférence un dispositif permettant d'éliminer rapidement la chaleur exothermique de la réaction tel que des faisceaux tubulaires en contact avec un fluide liquide, que l'on peut faire sortir de la chambre de réaction, refroidir et faire revenir dans la chambre de réaction, des doubles enveloppes de refroidissement, etc.

RÉSUMÉ :

A. Procédé de préparation des hydrocarbures contenant plus d'un atome de carbone par molécule, caractérisé par les points suivants ensemble ou séparément :

1° On fait réagir l'oxyde de carbone et l'hydrogène dans les conditions de la synthèse Fischer en présence d'un catalyseur, formé de chromite de nickel ;

2° Le catalyseur est un mélange réduit d'oxyde de nickel et d'oxyde de chrome ;

3° Le mélange réduit d'oxyde de nickel et d'oxyde de chrome est déposé sur un support ;

4° Le catalyseur est utilisé à l'état fluidifié ;

5° Le support du catalyseur est le kieselguhr ;

[915.586]

— 4 —

- 6° Ce support est un gel de silice;
7° La température de l'opération est comprise entre 150° environ et 232° C environ;
8° Le rapport en volume entre l'hydrogène et l'oxyde de carbone est compris entre 1,8 : 1 environ et 2,5 : 1 environ;
9° La température est comprise entre 177° environ et 190° C environ la réaction s'effectue sensiblement à la pression atmosphérique et le débit des réactifs est maintenu entre environ

100 et environ 150 v/v/h;

B. A titre de produits industriels nouveaux les hydrocarbures contenant plus d'un atome de carbone par molécule préparés par le procédé précité.

15

Société dite :
STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Par procuration :
SIMONNOT et RUSSET.