

## MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

## BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 934.109



## Catalyseur.

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

Demandé le 2 octobre 1946, à 14<sup>h</sup> 34<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 7 janvier 1948. — Publié le 12 mai 1948.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 22 décembre 1945, au nom de M. Maxwell A. Szeuna. — Déclaration du déposant.)

La présente invention est relative à des catalyseurs perfectionnés pour la synthèse d'hydrocarbures et de dérivés contenant de l'oxygène par réduction d'oxydes de carbone par l'hydrogène et, plus particulièrement à un catalyseur au fer qui est particulièrement efficace, bon marché et pouvant s'obtenir facilement. La description ci-dessous permettra de bien comprendre la nature de ce catalyseur, son mode de fabrication et d'utilisation.

Le dessin annexé représente un appareil servant à la production synthétique d'hydrocarbures et de dérivés oxygénés par réduction d'oxydes de carbone par l'hydrogène et ce dessin montre la circulation des matières dans l'opération.

On a déjà utilisé des catalyseurs contenant du fer, en particulier des catalyseurs à l'oxyde de fer, pour effectuer la réaction entre des oxydes de carbone, en particulier l'oxyde de carbone, et l'hydrogène pour laire des hydrocarbures liquides, avec ou sans obtention de dérivés à partir de sels de fer purifiés, mais ces catalyseurs nécessitent de longues périodes d'activation avant d'être réellement utilisables et ils sont également relativement coûteux.

On a trouvé, selon l'invention, que l'on peut obtenir d'excellents catalyseurs conte-

nant du fer à partir de certains minerais pyritiques, par exemple de pyrite, de marcassite et de pyrrhotite. Heureusement, ces minerais sont de faible qualité et ils ne sont pas beaucoup utilisés. En général, on les fait griller en présence d'air pour donner de l'anhydride sulfureux servant à la fabrication d'acide sulfurique et ils sont très bon marché. Le grillage, qui se fait à des températures de 1.000 à 1.200°, convertit les sulfures de fer en  $Fe_2O_3$  qui se concrétionne alors doucement. Une analyse typique de cette matière grillée est la suivante :

$Fe_2O_3$ .....	96,2 %	
Oxyde réductible .....	27,0 %	45
Silice .....	1,5 %	
Soufre, moins de .....	0,05 %	

Après grillage, cette matière est excessivement dure, mais on peut la broyer à toute dimension désirée. Si l'on doit utiliser le catalyseur terminé dans des appareils de réaction à lit fixe, il est préférable de réduire la matière grillée à la forme granulaire par broyage ou meulage. Des granules de la dimension de 2 à 4 millimètres conviennent dans la plupart des appareils de réaction à lit fixe. Si le catalyseur terminé doit être utilisé dans un appareil de réaction à fluide, la matière grillée est broyée en poudre à dimension de particules: 60

convenant pour la fluidification dans les conditions de la synthèse. On a trouvé que la répartition ci-dessous de dimension de particules convenait pour l'utilisation dans des appareils de réaction du type fluide :

DIAMÈTRE.	POUR CÉNT.
0 à 20 microns.....	5 à 25
20 à 80 microns.....	30 à 65
Au-dessus de 80 microns, mais encore finement divisé.....	5 à 45

Une fois que l'on a obtenu la matière grillée à la dimension de particules désirée pour le fonctionnement en lit fixe ou à l'état fluide, suivant le cas, on l'imprègne de 0,5 à 10 % d'un activateur approprié, tel que du carbonate de sodium, du carbonate de potassium, du chlorure de potassium, du phosphate de potassium ou des aluminates de métaux alcalins. En outre des composés des métaux alcalins ci-dessus, on peut utiliser, si on le désire, d'autres activateurs tels des oxydes de thorium, nickel, argent et cuivre. Au lieu d'ajouter les activateurs par imprégnation, on peut les mélanger et les faire fondre avec le minéral grillé. On peut alors briser la masse fondue à la dimension de particules désirée.

Dans la mise en œuvre du procédé en utilisant un type fluidifié de matière solide, on peut utiliser l'appareil représenté sur le dessin :

Il comporte un récipient de réaction 1 qui a de façon générale la forme d'un cylindre vertical avec base conique 2. À la partie inférieure du cylindre, se trouve une grille ou tamis 3, de manière à effectuer une bonne répartition du gaz et, dans la partie supérieure du cylindre, se trouve un séparateur de poussière 4. Ce séparateur est, de préférence, du type fonctionnant par centrifugation et la poussière ainsi séparée est ramenée à la masse fluidifiée par le tuyau 5, tandis que le mélange de gaz et de vapeur va par le tuyau 6 à un condenseur-laveur 7 où l'eau arrive par un tuyau 8. Le gaz, d'où les produits liquides et les dernières traces de catalyseur ont été retirés, sort par le tuyau 9 et le liquide est séparé dans le récipient 10, l'eau sortant dans le fond en

11 et l'hydrocarbure sortant par le tuyau 12.

Il est entendu que dans l'appareil de réaction 1, les particules de catalyseur sont réparties dans les gaz de la réaction sous forme d'une suspension dense, comportant une phase plus dense en dessous et plus légère par dessus, séparées par une interface ou plan 13. Dans la phase la plus dense, se trouvent des tuyaux de refroidissement 14, mais il est bien entendu qu'ils peuvent être disposés de toute façon voulue et non nécessairement comme représenté.

Dans cet appareil de réaction, la suspension est en mouvement intense ce qui assure une utilisation efficace du catalyseur et un réglage exact de la température de haut en bas.

Les gaz traités, consistant, par exemple, en un mélange de deux parties d'hydrogène pour une de CO, arrivent, par le tuyau 15, dans le réchauffeur 16 que l'on utilise jusqu'à ce que l'appareil ait été porté à la température de réaction. Ensuite, au moins une partie du gaz ou, de préférence la totalité contourne le réchauffeur par le tuyau 16a et arrive dans l'appareil de réaction sous la grille 3. Il est bien entendu que la réaction elle-même donne suffisamment de chaleur pour s'entretenir et, en fait, il est nécessaire d'effectuer un refroidissement par les tuyaux 14.

Par intervalles, on peut retirer une partie du catalyseur par un tuyau 17; on peut séparer le catalyseur du gaz qui le porte et le régénérer ou le retravailler, à volonté. On peut amener du catalyseur frais par le tuyau 18, de préférence dans un gaz porteur qui peut être une partie de gaz traité.

On peut modifier beaucoup l'appareil servant à effectuer la réaction sous forme fluidifiée, mais, en général, celui représenté sur le dessin convient. En tout cas, il doit consister en un récipient de réaction vertical allant en s'élargissant, avec dispositif de refroidissement. Il doit être alimenté par en bas et on sépare de préférence le catalyseur du gaz dans l'enceinte de réaction de manière à maintenir toujours la masse du catalyseur dans le récipient de réaction et à retirer un produit gazeux. Après avoir séparé le produit liquide du gaz, on peut recycler ce dernier dans la chambre de réce-

tion, en général après réglage convenable de sa composition.

Afin de mieux comprendre les conditions de fonctionnement du procédé selon l'invention, il y a lieu de remarquer que dans le type d'appareil de réaction à l'état fluide, on règle la vitesse du gaz montant de façon à maintenir la répartition des particules de catalyseur contenues dans le gaz en suspension dense. De préférence, la vitesse est de 0,06 à 0,45 mètre par seconde environ, mesurée sur la section transversale totale de l'appareil de réaction et la vitesse de montée est suffisante pour maintenir le catalyseur en suspension. Les conditions de température et de pression de l'appareil de réaction dépendent, dans une certaine mesure, du fait de savoir si l'on veut faire des hydrocarbures seuls ou si l'on désire avoir aussi des substances contenant de l'oxygène. En général, la température est d'environ 175 à 360° et il est préférable d'utiliser une pression de 10 à 30 atmosphères, en particulier pour la fabrication d'hydrocarbures et même plus, pour l'obtention de matières oxygénées.

En fonctionnement à lit fixe, on utilise le catalyseur, comme on l'a dit plus haut, sous forme granulaire; les conditions de température et de pression sont sensiblement les mêmes que ci-dessus.

On met le catalyseur selon l'invention dans l'appareil de réaction, qu'il soit du

type pour fonctionnement à lit fixe ou à solide fluidifié et il doit y être ensuite réduit par l'hydrogène, de préférence à une température de 290 à 590°. Ceci se fait en relativement peu de temps et, comme on l'a dit plus haut, le catalyseur ne présente pas la longue période d'induction qui est, en général, nécessaire avec les catalyseurs contenant du fer. De façon à mieux faire comprendre la nature du catalyseur selon l'invention et son mode d'utilisation, on va donner les exemples suivants :

*Exemple 1.* — On a préparé un catalyseur à partir de cendres de pyrites concrétionnées, contenant 67,8 % Fe et 27,0 % O<sup>2</sup> réductible, avec moins de 0,02 % S, en les broyant pour donner une poudre et en imprégnant la poudre avec une solution de carbonate de sodium de manière à contenir environ 0,5 % de sel après séchage. On a séché le produit à 115° et on l'a ensuite chargé dans un appareil de réaction type à solide fluidifié, tel que celui décrit ci-dessus.

On a réduit le catalyseur au moyen d'hydrogène, à 370°, pendant environ six heures et on y a alors envoyé directement du gaz de synthèse. Les chiffres donnés ci-dessous comprennent non seulement ceux relatifs à ce catalyseur perfectionné, mais aussi ceux typiques des catalyseurs contenant du fer et donnés dans des publications relatives.

	LITTÉRATURE.	CATALYSEUR selon l'invention.
H <sup>2</sup> CO dans les gaz frais.....	1,27/1	1,50/1
H <sup>2</sup> CO consommé.....	1,26/1	1,40/1
Température.....	320-330°	315°
Pression kg/cm <sup>2</sup> .....	21	19,33
Gaz amenés frais V/V/heure.....	270	996
Conversion de CO en %.....	75	98
Équilibre du carbone %.....	100	91
% CO en C <sup>2</sup> +.....	41	47,4
Rapport C <sup>2</sup> + /C <sup>2</sup> +.....	0,62	0,51
cc <sup>3</sup> + /m <sup>3</sup> (CO + H <sup>2</sup> ) consommés.....	163	182
Litres C <sup>2</sup> + /jour kg de catalyseur.....	0,33	1,50

<sup>1</sup> Mesurés à 0°,760 mm.  
<sup>2</sup> Rapport du carbone dans les hydrocarbures dans la fraction C<sup>2</sup> ou plus élevée au carbone dans le total des hydrocarbures.

Il y a lieu de noter que le catalyseur aux cendres de pyrites ne nécessite qu'une

courte période de réduction et qu'il n'y a pas de période d'induction. Les catalyseurs

de ce type connus dans la littérature demandent une longue période d'activation et se caractérisent par une période d'induction de deux à cinq jours. Il y a lieu de noter que la conversion de CO est beaucoup plus élevée et que la production des hydrocarbures liquides est meilleure.

Exemple 2. — On a utilisé des systèmes

servant à essayer l'activité des catalyseurs de synthèse pour essayer la qualité de cendres de pyrites granulaires obtenues comme indiqué ci-dessus et imprégnées avec 0,5 % de carbonate de sodium. Quatre essais effectués avec cette matière ont donné les résultats suivants :

POUR DU CATALYSEUR.	BOULETTES			
	3,2 mm.	2,8-3 mm.	2,8-2 mm.	2,8-2 mm.
Température de réduction .....	371°	371°	482°	482°
Température de l'essai .....	301,6°	302,1°	308°	305°
Pression .....	17,5 kg/cm <sup>2</sup>	16,8 kg/cm <sup>2</sup>	17,4 kg/cm <sup>2</sup>	17,5 kg/cm <sup>2</sup>
Vitesse spatiale V.V.H.* .....	212	198	195	206
<i>Rendements.</i>				
cc m <sup>3</sup> (CO + H <sub>2</sub> ) amenés* débit .....	137	129	154	152
Conversion de CO% .....	87	74	95	94
C <sup>+</sup> - C <sup>-</sup> .....	0,63	0,66	0,60	0,63
Solde de matière .....	97	95	76	99

\* et \*\* comme ci-dessus.

Ce tableau montre facilement la grande activité de ce catalyseur.

Exemple 3. — Les chiffres ci-dessous ont été obtenus dans un petit appareil à fluide utilisant des pyrites grillées imprégnées avec 1 % de chlorure de potassium.

On a broyé le catalyseur avec la réparti-

tion de dimensions qui a été indiquée dans la description précédente et on l'a mis dans l'appareil, on l'y a réduit par l'hydrogène et on a fait deux opérations d'environ 24 heures chacune, on a fait des observations soignées et on a trouvé les chiffres suivants :

	A.	B.
Température de réduction du catalyseur .....	355°	355°
Température du catalyseur pendant l'opération .....	288°	315
Pression dans l'appareil de réaction lgr par cm <sup>2</sup> .....	19,89	19,3
H <sub>2</sub> CO dans les gaz frais amenés en volume .....	1,02	1,00
H <sub>2</sub> CO consommés, débit .....	1,02	0,97
Vitesse de gaz frais amenés V.V.heure .....	450	1040
Conversion CO%*, débit .....	91	98
Solde de carbone .....	88	96
% CO converti en C <sup>+</sup> .....	43,6	40,8
Rapport C <sup>+</sup> + C <sup>-</sup> .....	0,70	0,62
Rendement en C <sup>+</sup> , cc/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> + CO consommés .....	196	183
Litres C <sup>+</sup> + jour/kg catalyseur .....	0,66	1,67

\* et \*\* même signification que ci-dessus.

L'opération s'est effectuée d'une façon uniforme d'un bout à l'autre, le rendement a été excellent comme le montrent les chiffres ci-dessus.

Le catalyseur selon l'invention est supé-

rieur à d'autres catalyseurs contenant du fer, d'abord au point de vue de l'activité et de la sélectivité dans le cas de la production d'hydrocarbures liquides et aussi de son aptitude à ne donner que de faibles propor-

tions de méthane et d'éthane, de la supériorité de qualité du combustible pour moteur produit et au point de vue de la durée du catalyseur. Il est remarquable que ce catalyseur est supérieur, à la plupart des points de vue, aux catalyseurs plus purs contenant du fer que l'on fait directement à partir de fer pur ou de sels de fer purifiés et de minerais contenant des oxydes et des carbonates.

10 Il est également supérieur aux catalyseurs à base de minerais de fer moins purs qui ont été utilisés.

RÉSUMÉ :

15 I. Catalyseur pour la synthèse de composés organiques liquides par réduction d'oxyde de carbone par l'hydrogène, caractérisé par les points suivants séparément ou en combinaisons :

- 20 1° Il consiste en cendre de pyrite de fer réduites par l'hydrogène ;
  - 2° Pour obtenir des hydrocarbures et des composés contenant de l'oxygène, les cendres de pyrites sont imprégnées d'une substance activante ;
  - 25 3° Cette substance activante est une substance alcaline, par exemple un halogène alcalin tel que le chlorure de potassium.
- II. Procédé d'obtention du catalyseur ci-

dessus caractérisé par les points suivants, séparément ou en combinaisons : 30

1° On grille des pyrites de fer, on en retire l'anhydride sulfureux, on broie les cendres concrétionnées ainsi obtenues de manière à donner une poudre et on les réduit par l'hydrogène à température élevée ; 35

2° Les cendres réduites sont mises sous forme de boulettes ;

3° Pour préparer un catalyseur pour la synthèse des hydrocarbures, on grille les pyrites à l'air sous des conditions de durée et de température donnant des cendres contenant moins de 0,05 % de soufre, on réduit les particules à la gamme de dimensions désirée, on ajoute un activant et on réduit avec un gaz riche en hydrogène à température élevée. 45

III. Procédé de conversion d'oxyde de carbone et d'hydrogène en hydrocarbures et en dérivés oxygénés consistant à mettre le mélange gazeux au contact de cendres de pyrites de fer réduites à une température de l'ordre de 175 à 345°, sous une pression supérieure à la pression atmosphérique. 50

Société dite :

STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Par procuration :

SIMONNOT, KING, BLUNDELL et POIT.

