

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

**BREVET D'INVENTION.**

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 945.103

Préparation synthétique d'hydrocarbures.

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

Demandé le 15 avril 1947, à 14^h 14^m, à Paris.

Délivré le 15 novembre 1948. — Publié le 26 avril 1949.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 12 septembre 1946, au nom de M. Jerry A. Pierce. — Déclaration du déposant.)

La présente invention a trait aux catalyseurs et à leurs applications. Plus spécialement, elle a trait à des catalyseurs métalliques qui conviennent pour servir aux réactions d'hydrogéné-
5
10
15
20
25
30

5
10
15
20
25
30

On ne connaît pas beaucoup de catalyseurs utiles à la synthèse des hydrocarbures utilisant l'oxyde de carbone et l'hydrogène comme réactifs. Dans les premiers travaux effectués dans ce domaine, le cobalt porté par un support approprié, tel que le kieselguhr, et activé au moyen de certaines matières, telles que l'oxyde de thorium, était employé comme catalyseur. Plus tard, des catalyseurs au fer ont été employés dans la réaction de synthèse des hydrocarbures et sous bien des rapports, ces catalyseurs sont supérieurs aux catalyseurs au cobalt dans les procédés destinés à produire une essence de bonne qualité. En d'autres termes, lorsqu'il s'agit d'un catalyseur au cobalt, le produit de la synthèse contient surtout des paraffines à chaîne linéaire et de la cire de paraffine. Le procédé qui consiste à employer le fer donne une essence fortement oléfinique et, par suite, à indice d'octane élevé. Les températures utilisées quand on se sert de fer peuvent s'élever jusqu'à environ 343° C et, au moins, dans

les environs de 260° C, dans la zone de réaction, lesquelles températures sont de 55 à 110° C plus élevées que celles utilisées pour le procédé au cobalt. On obtient de bons résultats dans le procédé de synthèse des hydro-
35
40

carbures utilisant un catalyseur au fer lorsqu'on se sert de pressions élevées au cours du procédé. Ainsi, des pressions d'au moins 17,5 kg/cm², maintenues dans la zone de réaction, ont tendance à réduire la formation du
40

carbone sur le catalyseur.

Les procédés antérieurs ayant trait à la synthèse des hydrocarbures viennent d'être brièvement passés en revue. Afin d'expliquer la pré-
45
50
55
60

sente invention plus complètement, il faut faire remarquer que ces perfectionnements ont trait à des catalyseurs à métaux pulvérisés devant servir dans des opérations catalytiques du type dit « fluide ». Par opération catalytique du type fluide, on entend un procédé dans lequel le
50

catalyseur pulvérisé est suspendu dans la matière gazeuse dans la zone de réaction afin de créer une suspension dense, turbulente, bouillonnante de produits solides dans la
55

matière gazeuse. Cette suspension est obtenue en réglant la vitesse superficielle de la matière gazeuse, etc., passant de bas en haut dans la zone de réaction. Cette technique est connue et elle est pratiquée commercialement dans le craquage catalytique. Toutefois, ces cataly-
60

seurs peuvent être utilisés sous forme de pilules et/ou de granules, dans un lit fixe ou des lits fixes de catalyseur, dans la zone de réaction, plutôt que d'être employés dans le procédé à lit fluide mentionné plus haut.

Un but de la présente invention est de préparer un catalyseur propre à catalyser la réaction entre l'oxyde de carbone et l'hydrogène afin de former des hydrocarbures et des hydrocarbures oxygénés, ou à hydrogéner ou déshydrogéner des hydrocarbures et des hydrocarbures oxygénés.

Un autre but de la présente invention est de préparer un catalyseur de synthèse des hydrocarbures au fer propre à servir sous une forme pulvérisée dans un procédé de catalyseur fluide.

Un autre but de la présente invention est de préparer un catalyseur au fer propre à être utilisé dans un procédé de synthèse des hydrocarbures, ce catalyseur étant résistant à l'attrition, conservant son activité pendant une période de temps prolongée, son action étant sélective, et pouvant être employé sans activant.

D'autres buts de la présente invention ressortiront de la description plus détaillée donnée ci-après.

Afin d'obtenir les résultats indiqués plus haut, on prépare un catalyseur au métal par la réaction d'oxydes métalliques avec l'aluminium dans des conditions qui vont être plus amplement expliquées.

Quoique, ainsi qu'il a été dit, ce procédé soit d'une application générale, une de ces applications importantes à trait à la préparation de catalyseurs au fer pouvant être utilisés dans une synthèse d'hydrocarbures et on va décrire une forme de réalisation préférée de la présente invention se rapportant à son application à la synthèse des hydrocarbures, étant entendu que le principe de la présente invention comprend d'autres réactions, telles que l'hydrogénation et la déshydrogénation des hydrocarbures, cétones, acides organiques, etc.

Pour la préparation d'un catalyseur au fer pouvant être utilisé dans la synthèse des hydrocarbures, on peut procéder d'après les exemples spécifiques suivantes :

Exemple 1. — Quarante parties en poids de Fe^2O^3 et 6 parties d'aluminium pulvérisé (c'est-à-dire approximativement 13 % d'aluminium)

ont été mélangés dans un récipient en argile. On a enflammé le mélange. Une violente réaction exothermique s'est produite qui s'est terminée en un temps relativement court. On a laissé le produit se refroidir à la température ambiante. C'était une masse dure porceuse, ressemblant à de la lave volcanique. Elle était également fortement magnétique.

Exemple 2. — On a répété l'exemple 1, mais 10 parties en poids CuO et une partie MnO ont été mélangées avec 77 parties Fe^2O^3 et 13 parties de Al (poudre). Le produit fini présentait des propriétés physiques semblables au produit de l'exemple 1.

Exemple 3. — Six parties en poids d'aluminium pulvérisé ont été mélangées à 95 parties de magnétite (Fe^3O^4). [Ces proportions représentent environ la moitié de la quantité stœchiométrique de Al^2O^3 .] Une fois enflammé, ce produit n'a pas brûlé avec la violence manifestée au cours du procédé de l'exemple 1, et il a fallu maintenir la combustion à l'aide d'une flamme extérieure. Il en est résulté un produit modulaire, ressemblant à la méandrine. Il était cassant et pouvait facilement se briser en granules, mais avait la dureté exprimée par le chiffre sept sur l'échelle minéralogique (sur cette échelle tale = 1, diamant = 10) et rayait le verre. Il était également fortement magnétique.

N'importe quel oxyde de fer, c'est-à-dire FeO , Fe^2O^3 ou Fe^3O^4 , peut être employé, en ayant soin d'utiliser une quantité d'aluminium pulvérisé qui réagit avec environ 50 % de l'oxygène.

Ce catalyseur (exemple 3) a été éprouvé dans une réaction de synthèse d'hydrocarbures dans les conditions suivantes et avec les résultats ci-dessous :

Température dans la zone de réaction, 315°C ; pression dans la zone de réaction, $17,5 \text{ kg/cm}^2$, rapport de H^2 à CO (volumétrique) dans l'alimentation, 2.1 à 1; CO converti %, 92; * rendement en liquide produit par mètre cube de ($\text{H}^2 + \text{CO}$) mesuré à 15°C et sous une pression de l'atmosphère, 208 cc.

* Des rendements de plus de 200 cc par mètre cube de ($\text{H}^2 + \text{CO}$) sont considérés comme bons dans la partie.

Si les matières sont présentes en quantités stœchiométriques, le produit est un mélange fondu d'alumine (Al^2O^3) et de fer métallique.

Si l'aluminium est en excédent, un mélange homogène d'aluminium, d'alumine et d'alliage est formé. Si, par contre, on emploie une plus petite quantité d'aluminium, il en résulte un mélange d'alumine, de fer et de magnétite. Si l'on trouve que Na_2O , KF ou d'autres produits chimiques sont intéressants comme agents activants, la composition qui produira un tel agent activant après chauffage est comprise dans le mélange et fondue avec les principaux ingrédients. Il est ainsi possible de mélanger ces matières étrangères pour obtenir les meilleurs avantages. Dans tous les cas, le produit refroidi est une substance dure, poreuse ayant l'aspect de scories ou de lave. On peut facilement le briser en morceaux de la dimension désirée, mais il résiste néanmoins, à l'attrition. La dureté du produit habituel est, comme indiqué, environ 7 (sur l'échelle minéralogique). C'est-à-dire qu'il rayer le verre mais n'est pas facilement entamé par la lime. La plupart des produits sont fortement magnétiques.

A première vue, le procédé employé ressemble au procédé au thermit bien connu utilisé pour la soudure. Toutefois, le mélange au thermit produit surtout du fer métallique, qui n'est pas poreux ou facilement mis en granules et qui n'est pas ou ne contient pas de scories.

On a trouvé que l'emploi d'oxydes de fer n'est pas essentiel pour la production des catalyseurs par ce procédé et que les oxydes de Cr , CO , Th , Ni et Cu peuvent être utilisés, soit seuls, soit en combinaison.

On ne désire pas se limiter au procédé qui emploie l'oxydation de l'aluminium en présence d'oxydes par combustion induite pour produire ces catalyseurs. De l'aluminium et des oxydes métalliques peuvent être chauffés dans un four à des températures déterminées afin de produire ces catalyseurs.

Par un procédé similaire, d'autres oxydes métalliques peuvent être réduits pour produire soit le cuivre, le nickel, le chrome, etc., sous une forme physique convenant mieux comme matière catalytique.

En résumé, la demanderesse a trouvé un procédé pour produire des catalyseurs sous une forme plus appropriée. De l'aluminium est fondu sous forme pulvérisée avec un oxyde métallique lourd en proportions diverses et il se forme une matière catalytique résistant à l'at-

trition, et cependant capable d'être pulvérisée par broyage.

On a trouvé que de 10 à 20 pour cent en poids d'aluminium (le reste étant du Fe_2O_3) donne un catalyseur actif lorsqu'il est traité comme ci-dessus, en formant du fer métallique et de l' Al_2O_3 . Des pourcentages plus élevés d'aluminium ainsi que des pourcentages moins élevés donnent un catalyseur moins actif. On obtient les meilleurs résultats en mélangeant 13 pour cent d'aluminium pulvérisé avec 87 pour cent de Fe_2O_3 en provoquant la réaction ci-dessus.

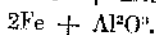
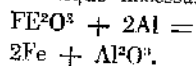
En préparant le catalyseur, on peut provoquer l'inflammation, par exemple, au moyen d'un contact momentané avec la flamme d'un chalumeau à acétylène. Lorsqu'il y a de 18 à 54 pour cent d'aluminium pulvérisé, la combustion se maintient d'elle-même après l'allumage. Avec la teneur de 13 pour cent d'aluminium, il est nécessaire d'appliquer une flamme jusqu'à ce que la couche supérieure soit fondue, après quoi la réaction se maintient d'elle-même.

En appliquant des procédés appropriés connus, ce catalyseur peut être présenté sous forme de pillules, boulettes, poudre, macro-sphères ou microsphères.

Au lieu d'aluminium pulvérisé, on peut se servir de silicium amorphe pulvérisé.

Six essais ont été faits, en outre de l'utilisation de 13 pour cent d'aluminium pulvérisé avec 87 pour cent de Fe_2O_3 , le mélange a été fondu pour provoquer la réaction et, pendant de longues périodes de temps, on a trouvé que le catalyseur, lorsqu'il était convenablement activé, était un catalyseur actif. La quantité d'aluminium mélangé avec le Fe_2O_3 se montait à 13 pour cent de la composition et comprenait de 1 à 5 pour cent de K_2CO_3 , KF ou K_2O , et on a trouvé qu'en utilisant 5 pour cent d'un agent activant (c'est-à-dire 5 pour cent du fer et de l'aluminium) et en opérant aux environs de 315°C et sous une pression supérieure à la pression atmosphérique, on obtenait une conversion de 216 à 227°C d'un produit liquide (hydrocarbures) en $\text{C}_6 +$ par mètre cube de $\text{CO} + \text{H}_2$. Ces rendements ont été obtenus aussi bien dans les procédés à lit fixe et à catalyseur fluidifié et sont considérés comme bons. La quantité d'aluminium employé correspond à la moitié de la quantité

théorique nécessaire d'après l'équation :



De nombreuses modifications peuvent être
5 apportées à la présente invention par les spécialistes sans pour cela s'écarter de son esprit.

RÉSUMÉ.

Un procédé de préparation synthétique d'hydrocarbures et d'hydrocarbures oxygénés caractérisé par les points suivants séparément ou
10 en combinaisons :

- 1° On fait réagir de l'oxyde de carbone avec de l'hydrogène en présence d'un catalyseur formé par la réaction de l'oxyde de fer avec
15 de l'aluminium pulvérisé, à des températures et des pressions élevées, on pulvérise ensuite le produit par broyage, le catalyseur se présentant sous la forme d'une masse fluidifiée dans la zone de réaction ;
- 2° La quantité d'aluminium réagissant avec
20 le Fe^2O^3 est de 10 à 20 pour cent en poids d'aluminium pulvérisé, le restant étant du Fe^2O^3 ;
- 3° On fait réagir l'oxyde de carbone et l'hydrogène en présence d'un catalyseur fluidifié
25 dans une zone de réaction en introduisant un

mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène dans ladite zone de réaction maintenue à des températures et à une pression élevées et on
30 laisse les réactifs dans la zone de réaction pendant une période de temps suffisamment longue pour effectuer la conversion désirée, le catalyseur étant formé en faisant réagir de l'aluminium pulvérisé, à des températures élevées, avec du Fe^2O^3 afin de former une masse
35 dure et cassante, laquelle masse est pulvérisée par broyage ;

4° La quantité d'aluminium qu'on fait réagir est de 10 à 20 pour cent en poids du total de l'oxyde de fer et de l'aluminium ; 40

5° Le catalyseur est formé en faisant réagir 13 pour cent en poids d'aluminium pulvérisé avec 87 pour cent en poids de Fe^2O^3 ;

6° Le catalyseur contient un agent activant comportant un composé de potassium ; 45

7° Le catalyseur contient une quantité peu importante de manganèse et de cuivre.

Société dite :

STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY,

Par représentation :

SIMONNOT, RINCY, BLEXBEL et PONT.