

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 952.815



Fabrication de solides pour la catalyse par contact.

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

Demandé le 9 septembre 1947, à 14^h 51^m, à Paris.

Délivré le 9 mai 1949. — Publié le 24 novembre 1949.

(2 demandes de brevets déposées aux États-Unis d'Amérique : la 1^{re} le 8 novembre 1946, aux noms de MM. George H. WALDEN, Jerry A. PENCE, Marnell A. SEVRA et la 2^e le 27 novembre 1946, aux noms de MM. Rhea N. WATTS, William L. SEICER. — Déclaration du déposant.)

La présente invention concerne des catalyseurs perfectionnés, plus particulièrement des catalyseurs contenant du fer, appropriés aux opérations de synthèse d'hydrocarbures.

5 Il est bien connu dans la technique d'effectuer les réactions de synthèse d'hydrocarbures en mettant en contact l'hydrogène et les oxydes du carbone avec des catalyseurs, dans des conditions de température et de pression variées. Le catalyseur utilisé est habituellement choisi parmi les métaux du groupe du fer, par exemple, le fer, le cobalt et le nickel. Les catalyseurs sont utilisés seuls ou conjointement avec des supports tels que le kieselguhr, la terre de diatomées, les gels artificiels, la silice et l'alumine. Des activateurs, tels que les oxydes de sodium, de potassium, de chrome, de zinc, d'aluminium, de magnésium et les métaux des terres rares sont utilisés avec les métaux du groupe du fer. Ces catalyseurs sont utilisés pour des opérations en lit fixe ou à catalyseurs fluides.

Les températures utilisées dans la réaction de synthèse varient dans de larges limites, par exemple dans les limites d'environ 158° C à environ 427° C, et sont généralement de l'ordre d'environ 186° à 400° C. Les pressions, de même, varient considérablement et sont fonction des autres conditions

d'opération, telles que le catalyseur utilisé, l'activité du catalyseur, les caractéristiques des gaz introduits, et la température utilisée. On a indiqué des pressions de l'ordre de 1 à 100 atmosphères et plus. Les caractéristiques des gaz alimentant la zone de réaction de synthèse dépendent quelque peu des températures et pressions particulières utilisées, ainsi que du catalyseur. Par exemple, si on utilise un catalyseur à base de cobalt, on préfère utiliser environ 1 mol d'oxyde de carbone pour 2 mols d'hydrogène, tandis que si on utilise un catalyseur au fer, un rapport molaire de 1/1 à 4/1 de l'hydrogène à l'oxyde de carbone, des gaz alimentant la synthèse est avantageux.

Les gaz de synthèse, comprenant l'hydrogène et l'oxyde de carbone sont produits par divers procédés. Le méthane ou le gaz naturel peut être oxydé par un oxyde métallique réductible, de l'oxygène pur, ou des gaz renfermant de l'oxygène. D'autres matières premières sont le charbon, le lignite et d'autres hydrocarbures. La réaction peut s'effectuer en une ou plusieurs phases. Un mode opératoire consiste par exemple à utiliser un procédé de reforming en deux étapes utilisant la vapeur d'eau et l'anhydride carbonique pour la production d'oxyde

de carbone et d'hydrogène. Si on utilise le méthane comme matière première et si on le réduit par un oxyde métallique réductible, les réactions se produisent généralement à des températures de l'ordre de 760° C à 1.095° C. Si les gaz destinés à la synthèse sont produits en utilisant l'oxygène et le gaz naturel, les températures dans la zone de réaction sont habituellement de l'ordre d'environ 1.095° C à 1.650° C.

Il est aussi connu de mettre en contact des gaz et des solides en faisant passer les gaz, animés d'un mouvement ascendant, à travers une zone de réaction élargie, contenant une masse de solides finement divisés, destinés au contact, à une vitesse réglée de façon à maintenir les solides dans la zone de réaction, dans un état quasi-liquide. Dans des conditions convenablement réglées, les particules solides subdivisées sont non seulement maintenues à un état fortement turbulent, quasi-liquide et bouillonnant, mais il existe une circulation rapide et générale des solides fluidifiés à travers le lit fluide.

Les procédés de ce type, où des solides fluidifiés sont mis en contact avec des gaz, possèdent de nombreux avantages propres importants. Par exemple, on assure ainsi un contact intime entre les gaz et les solides fluidifiés et subdivisés. Il est également possible de maintenir une température sensiblement uniforme à travers tout le lit, du fait du transfert extrêmement rapide de chaleur d'une partie du lit à l'autre, grâce à la circulation rapide des solides subdivisés, et fluidifiés. De plus, grâce au transfert rapide de chaleur entre les particules solides dans ces conditions, il est possible d'ajouter de la chaleur à la masse, ou d'en extraire, à une vitesse extrêmement grande. Dans les opérations fluidifiées, les particules solides subdivisées ont généralement des dimensions de l'ordre de 0 à 200 microns et plus. Ces particules sont maintenues dans un état fluide bouillonnant dans la zone de réaction grâce à leur suspension dans un courant de gaz ascendant, dont la vitesse est de l'ordre d'environ 3 à 150 centimètres, et plus, par seconde.

L'invention trouve une application particulière dans les opérations de synthèse d'hydrocarbure, où les gaz destinés à la syn-

thèse entrent en réaction grâce à un catalyseur approprié de façon à former des constituants hydrocarbonés contenant plus d'un atome de carbone dans la molécule. Dans ce procédé, par exemple, un des problèmes importants qui se présentent à l'occasion du procédé de synthèse est l'accumulation de carbone sur le catalyseur, dans une mesure telle que s'il n'est pas régénéré, il est perdu. Bien qu'une certaine quantité de carbone puisse être avantageuse à la surface du catalyseur, ce facteur doit être régularisé. Quand le carbone s'accumule sur le catalyseur, il se désagrège en particules plus fines. Par exemple, un catalyseur ne contenant pas de particules de 0 à 20 microns, et 75 % de particules de plus de 80 microns sera modifié en 200 heures, et renfermera 50 % de particules de 0 à 20 microns et 10 % de particules supérieures à 80 microns. Les particules les plus fines contiennent le plus de carbone, 50 % en comparaison à 20 % pour les particules grossières. Un des effets fâcheux de la formation de carbone sur le catalyseur est la diminution du pouvoir de transfert de la chaleur, qui en résulte. Cela amène des difficultés concomitantes dans le maintien d'un réglage satisfaisant de la température dans l'ensemble du lit réagissant. Il se produit ainsi des points chauds dans le lit de catalyseur, à cause des médiocres conditions de transfert de la chaleur. Conformément au présent procédé, la nature des gaz et vapeurs produits est susceptible d'être réglée efficacement en réglant la teneur en carbone du catalyseur dans la zone de réaction.

Conformément à l'invention, on a préparé des catalyseurs qui sont moins sujets à l'usure due à la « carbonisation ». En utilisant ces catalyseurs, on obtient un produit plus uniforme pendant une plus longue période de temps. Ces catalyseurs contiennent des sphères microscopiques ou « microsphères » creuses choisies dans le groupe fer, nickel ou cobalt. Ces catalyseurs à microsphères creuses peuvent contenir des activateurs appropriés du type énuméré ci-dessus. Des activateurs particulièrement avantageux renferment du carbonate de sodium et/ou du carbonate de potassium. Conformément à la présente invention, ces microsphères creuses sont préparées en utilisant du fil métalli-

que conjointement avec un pistolet à métalliser. La présente invention peut être facilement comprise en se référant aux dessins qui en représentent une forme de réalisation.

5 En se reportant à la figure 1, un fil de fer 1 est introduit dans un pistolet à métalliser 2. Du combustible, comme par exemple de l'acétylène et de l'oxygène sont fournis au pistolet métalliseur 3 au moyen des tuyaux 3 et 4, respectivement. Le fil de fer est projeté à travers la zone A, et frappe une cible réceptrice incurvée 10. A titre indicatif, la cible courbée est placée à environ 1 m. 80 du pistolet à métalliser 2. De l'eau froide, ou un agent réfrigérant équivalent est introduite à l'arrière de la cible 10 au moyen du tuyau 5 et sort de la cible 10 par un tuyau 6. La température de la zone de refroidissement 10 est maintenue aux environs de 94° C. Le métal frappant la surface de la cible 10 est brisé en fines particules, qui tombent à travers la zone B, et sont recueillies dans le collecteur 20.

La présente invention comporte la préparation de microsphères métalliques, particulièrement à partir de métaux du groupe fer, nickel et cobalt en utilisant un fil ou une baguette de métal, ou un objet équivalent, conjointement avec un pistolet à métalliser.

Le métal fondu asperge la surface d'une cible dans des conditions telles que le métal à demi-solidifié se fragmente en petites particules. On laisse tomber ensuite ces particules dans une certaine zone, et on les recueille à l'aide d'un collecteur.

N'importe quel type de pistolet à métalliser ou d'appareil équivalent peut être utilisé. Le pistolet à métalliser spécial utilisé à propos de ce travail porte la marque «Metco Metallizing Gun», fabriqué par la Metallizing Engineering Company Inc. à Long Island City, Etats-Unis d'Amérique, état de New-York. Le type spécial de fil ou de baguette métallique utilisé doit être, de préférence, du métal pur. Des aciers au carbone sont très satisfaisants.

La température dans la zone comprise entre la cible et le pistolet à métalliser est, en général, de l'ordre de 1.100° à 2.200° C. La cible est, en général placée à une certaine distance du pistolet, de façon à se trouver dans une atmosphère oxydante. Le métal

fondu doit frapper la cible quand il est encore chaud, de façon à se fragmenter en particules de très faibles dimensions, de 55 l'ordre d'environ 5 à 100 microns. La température à la surface de la cible doit être de l'ordre d'environ 38° à 150° C, et de préférence avoisiner 94° C. On suppose que la température du métal fondu, quand il frappe 60 la cible, est de l'ordre de 1.650° C.

Le procédé objet de l'invention sera facilement compris à l'aide des exemples explicatifs suivants :

Exemple 1. — On fit passer un fil de fer 65 à travers un pistolet à métalliser comme indiqué ci-dessus de façon à frapper une cible courbe embrassant un arc de 75°. La cible était refroidie et l'on recueillit et analysa les sphères de fer obtenues, la cible 70 étant à une température d'environ 94° C. La répartition des dimensions des particules était la suivante :

DIMENSIONS EN MICRONS.	POURCENTAGE.
0-20.....	0,3
20-40.....	2,2
40-80.....	10,6
80-120.....	87

La scorie fut enlevée avant l'analyse, et la 75 répartition des dimensions des sphères indiquée ci-dessus correspond à un rendement d'à peu près 90 % par rapport à la quantité de fil de fer utilisée. Les sphères furent soumises à un examen au microscope et à une 80 analyse aux rayons X qui montrèrent qu'elles étaient creuses et qu'elles étaient essentiellement constituées par Fe₃O₄ sous forme cristalline. La densité apparente était de 2,48 environ. 85

Il est évident, à partir des données ci-dessus, que l'on obtint un rendement élevé (90 %) à partir du fil de fer et que les dimensions des microsphères creuses sont à peu près uniformément de l'ordre de 80 à 120 microns. Ceci est extrêmement avantageux quand il est nécessaire de fabriquer des particules de catalyseur pour les opérations du type « fluide ».

Exemple 2. — Des catalyseurs à microsphères creuses de fer, contenant 5 % de fluorure de potassium, préparés conformément au présent procédé furent utilisés dans

diverses opérations de synthèse d'hydrocarbures. Les résultats de ces opérations sont résumés comme suit :

	OPÉRATION 1.	OPÉRATION 2.	OPÉRATION 3.
Température °C.....	316	316	313
Rapport hydrogène sur Co, à l'entrée.....	1,08	1,1	1,16
Rendements.....	123	120	121

* Cm³ d'hydrocarbures ayant 4 atomes de carbone dans la molécule et constituants bouillent à des températures élevées, par mètre cube d'hydrogène et d'oxyde de carbone consommés.

5 cm³ d'hydrocarbures ayant 4 atomes de carbone dans la molécule et constituants bouillant à des températures élevées, par mètre cube d'hydrogène et d'oxyde de carbone consommé.

10 *Exemple 3.* — Un catalyseur contenant des microsphères en fer (oxydées à 75 %) et contenant 2,5 % de carbonate de potassium comme activant fut préparé conformément au présent procédé. Ce catalyseur fut utilisé dans une opération de synthèse avec
15 les résultats suivants :

Température °C.....	316
Rapport H ₂ /Co à l'arrivée.....	1,17
Contraction des gaz, p. 100.....	57
Rendements, recueilli :	
Huile, cm ³ par m ³ H ₂ + Co fournis..	131
Eau, cm ³ par m ³ H ₂ + Co fournis..	73

20 Conformément à un autre mode de réalisation de la présente invention, des solides améliorés finement divisés, à utiliser au contact, sont préparés en faisant passer une poudre ou un solide équivalent dans la flamme d'un chalumeau approprié de façon à effectuer le frittage de la poudre ou du solide. Conformément à l'adaptation préférée de la présente invention, une poudre fusible est utilisée dans des conditions telles que l'on obtient les produits solides finement divisés destinés au contact, sous forme de sphères. Un objet de la présente invention
30 consiste en un procédé économique, rapide et sûr d'oxydation des poudres, particulièrement des poudres de fer, destinées à être utilisées dans la préparation de catalyseurs perfectionnés pour la synthèse des hydrocarbures. Ces derniers catalyseurs sont préparés d'habitude par l'oxydation des sulfures de fer à des températures de l'ordre de
35 870° C, suivie de réduction de l'oxyde de fer

par l'hydrogène à des températures de l'ordre de 370° à 480° C. Divers activateurs, tels que, par exemple, les carbonates de métaux alcalins, etc., sont ensuite ajoutés.

40 Il est connu dans la technique de mettre en contact des gaz et des solides en faisant passer des gaz animés d'un mouvement ascendant à travers une zone de contact élargie contenant une masse de particules solides finement divisées, à une vitesse réglée de façon à maintenir les particules solides finement divisées de la zone de contact dans un état bouillonnant quasi-liquide. Les particules solides finement divisées ont généralement des dimensions de particules de l'ordre de 0 à 200 microns et plus, tandis que la vitesse du courant de gaz ascendant les maintenant en suspension est habituellement de l'ordre d'environ 8 à 150 centimètres par seconde. Des traitements par solides fluides du caractère décrit à propos de la mise en contact de solides et de gaz ont trouvé des applications étendues dans diverses réactions de réduction, procédés de polymérisation, réactions exothermiques et endothermiques, procédés de carbonisation de houilles finement divisées, et des opérations semblables. Des opérations particulières dans lesquelles la technique des solides fluidifiés a été utilisée avec beaucoup de succès, comprennent le traitement d'huile de pétrole, par exemple par des opérations de cracking catalytique, des opérations de polymérisation, etc. La technique des « fluides » a aussi été utilisée avec succès dans la synthèse des hydrocarbures, par exemple les réactions de synthèse de Fischer, à la fois pour la production du gaz de synthèse lui-même, et pour la réaction des oxydes de carbone et de l'hydrogène en vue de la production de
75

composés hydrocarbonés à points d'ébullition élevés. On emploie de nombreux procédés pour la fabrication de solides finement divisés appropriés aux opérations comportant des solides fluidifiés. On a découvert 5
présentement un procédé amélioré, économique, rapide et sûr pour produire des particules solides finement divisées, de haute qualité, destinées au contact. Conformément 10
à ce procédé, des solides ou des catalyseurs sont frittés ou subissent un traitement thermique en faisant passer le catalyseur pulvérisé à travers la flamme d'un chalumeau approprié. La présente invention convient 15
particulièrement à l'utilisation dans un procédé de synthèse d'hydrocarbures perfectionné, ou un catalyseur à base de fer est utilisé dans la zone de réaction à l'état fluidifié. La présente invention convient aussi 20
particulièrement à la production de particules solides sphériques de qualité élevée et uniforme, destinées au contact. La présente invention peut être plus facilement comprise en se référant aux dessins annexés servant à 25
l'expliquer. La figure II représente une adaptation de la présente invention au cas où des solides fluidifiés passent, dans des conditions réglées, à travers la flamme d'un chalumeau. La figure III représente un mode 30
de réalisation de la présente invention concernant une réaction de synthèse d'hydrocarbures perfectionnée.

En se reportant spécialement à la figure II, une poudre fusible, que l'on considérera, 35
dans un but explicatif, comme étant constituée par de l'alumine finement pulvérisée et de la poudre de fer, part de la zone 110, passe à travers un robinet de réglage 101 et est mélangée avec de l'oxygène ou un gaz en 40
contenant introduit dans le système par le tuyau 102. Ce mélange arrive dans la région 120 par le tuyau 103. Un combustible approprié, comme, par exemple, l'hydrogène, le méthane, le butane ou d'autres hydrocarbures gazeux ou du gaz naturel arrive dans la 45
région 120 par le tuyau 104. Ces gaz s'écoulent par le bec 107 produisant une flamme de chalumeau dont la température est de l'ordre d'environ 1.375° C à 1.925° C. Les 50
gaz de la combustion quittent la zone 120 par un tuyau 105, tandis que la poudre sort par le tuyau 106.

L'opération décrite figure II est simple et ne nécessite pas d'installation coûteuse. En opérant suivant la description, il est possible 55
d'obtenir un excellent réglage de la température, du fait que la température de la flamme dépend seulement de la nature et de la quantité du combustible utilisé. Par exemple si on désire une température rela- 60
tivement élevée, on utilise de l'hydrogène, tandis que si on désire une température inférieure, on utilise un autre combustible. Par l'opération décrite, il est possible de 65
transformer une poudre en particules sphériques sans agglomération et sans aucune modification dans les dimensions des particules. Il est ainsi possible, par ce procédé, de supprimer le broyage subséquent et les opérations de classification. 70

L'opération décrite en regard de la figure II peut être quelque peu modifiée. Par exemple, la poudre insubie peut être mélangée avec l'activant à l'état sec; dans ce cas, l'activant doit être si finement subdivisé qu'il 75
adhère aux particules plus grossières de la matière support lorsque le mélange passe à travers le chalumeau. En général, si on effectue le mélange à l'état sec, il est avantageux que l'activant ait des dimensions inférieures 80
à environ 10 microns et que les dimensions de la poudre support devant être fondue soient de l'ordre d'environ 20 à 80 microns et au-dessus. La poudre ne doit en aucun cas contenir une proportion supérieure à 85
20 % de particules inférieures à environ 20 microns. Une autre modification de l'opération décrite figure II consiste à imprégner la poudre fusible d'un composé soluble de l'activant, et ensuite à faire sécher la pou- 90
dre imprégnée avant de la faire passer à travers la flamme. Des sels donnant des résultats satisfaisants sont, par exemple, le nitrate d'aluminium, les carbonates alcalins, etc. Une autre modification consiste à faire 95
fondre la poudre, et ensuite à imprégner la poudre fondue, après son passage dans la flamme. En se reportant de nouveau à la figure II, des cendres de pyrites agglomérées (95 % de Fe_2O_3) peuvent être chargées dans 100
la zone 110 et être amenées dans la zone 120, comme décrit précédemment. Ainsi, en soumettant ce catalyseur pour synthèse d'hydrocarbures, à une tempéra-

ture élevée, les avantages substantiels résultant d'un traitement à température élevée sont obtenus dans un laps de temps très court.

5 En se reportant spécialement à la figure III, qui illustre une adaptation de la présente invention à une opération de synthèse d'hydrocarbures, du fer carbonisé obtenu de
10 dans la zone 130. Le fer carbonisé est maintenu, de préférence, dans un état fluide bouillonnant, le niveau supérieur du lit de fer carbonisé étant en A. Des gaz servant d'agent de suspension, qui peuvent compren-
15 dre de l'azote ou un gaz inerte sont introduits en divers points du lit au moyen des tuyaux 151, 152, 153 et 154 respectivement. Le fer carbonisé sort de la zone 130 par un robinet de réglage 155, et est mélangé avec
20 de l'oxygène ou un gaz en contenant, introduit dans le système par le tuyau 156. Le mélange est introduit dans la zone de combustion 140. Du méthane ou tout autre combustible approprié, peut être introduit dans
25 la zone 140 par le tuyau 157. Le fer carbonisé est oxydé dans le chalumeau 125, sort de la zone 140 par le tuyau 158 et est introduit dans la zone de réduction 150, où le fer oxydé est réduit par de l'hydrogène qui
30 arrive par le tuyau 151. Les gaz provenant de la réaction quittent la zone 150 par le tuyau 152. Les gaz de la combustion quittent la zone 140 par le tuyau 141.

35 Le fer réduit quitte la zone 150 par le tuyau 153 et arrive dans la zone 160 de la réaction de synthèse des hydrocarbures. Ceci s'effectue de préférence en introduisant le fer réduit, avec les gaz alimentant la réaction de synthèse dans la zone 160, à l'aide
40 du tuyau 161 et des moyens de distribution 162. On peut aussi introduire du catalyseur frais provenant d'une source appropriée dans la zone 160 en le faisant arriver dans le tuyau 161 par le tuyau 163. Les condi-
45 tions opératoires sont réglées dans la zone 160 de façon à maintenir le catalyseur sous la forme d'un lit fluide bouillonnant, dont le niveau supérieur est en B. Les conditions de température et de pression dans la zone
50 160 sont réglées de façon à effectuer la synthèse d'hydrocarbures désirée. En général, les températures sont de l'ordre d'environ

160° C à 425° C, et, habituellement, de l'ordre d'environ 185° C à 370° C. De même, les pressions varient considérablement et sont
55 fonction des autres conditions de l'opération, telles que le catalyseur utilisé, l'activité du catalyseur, la nature des gaz introduits et les températures utilisées. On a suggéré des pressions de l'ordre d'environ 1 à
60 100 atmosphères. En général, on préfère utiliser des pressions de l'ordre d'environ 3,5 à 50 atmosphères.

Après une durée suffisante de contact, les gaz résultant de la réaction quittent la zone
65 160 par le haut, à l'aide du tuyau 164. Ces gaz passent par un séparateur du type cyclone ou un appareil équivalent 165, où toutes les fines particules entraînées sont éliminées des gaz et retournent à la partie
70 supérieure du lit de catalyseur par le tuyau 166. Le catalyseur est habituellement choisi parmi les métaux du groupe du fer comme, par exemple, le fer, le cobalt et le nickel. Les catalyseurs sont utilisés seuls ou con-
75 jointement avec des supports comme le kielselguhr, la terre de diatomées, les gels synthétiques, la silice et l'alumine. On utilise des activateurs tels que les oxydes de chrome, de zinc, d'aluminium et de magnésium et
80 les métaux des terres rares avec les métaux du groupe du fer.

Pendant ces opérations, le catalyseur se « carbonise » dans la zone 160, la proportion de carbone se trouvant à sa surface s'accroissant progressivement. Quand cela se produit, la densité du catalyseur diminue et sa
85 faculté de flotter augmente. Les particules les plus fortement carbonisées du catalyseur, qui sont les moins efficaces, se concentrent ainsi dans la partie supérieure du lit fluide dans la zone 160. Pour cette raison, on préfère retirer les particules de catalyseur par la partie supérieure du lit fluide dans la zone 160, par la conduite 167 et le tuyau
90 168. Ces particules passent dans la zone 130 et sont traitées comme il a été expliqué ci-dessus.

En opérant de la manière représentée figure III, il est possible de soumettre des
95 catalyseurs à base de fer destinés à la synthèse d'hydrocarbures à une température élevée. Cela a été fait dans le passé en chauffant la substance dans un four électrique

pendant plusieurs heures à des températures élevées, ou en fondant la substance entre des électrodes. Les deux méthodes utilisées jusqu'à présent nécessitent une installation coûteuse et il faut opérer par charges séparées, ce qui nécessite du temps. La matière a tendance, en outre, à s'agglomérer, ce qui nécessite un broyage ultérieur, ou un tri si le catalyseur est destiné à une opération fluidifiée. Conformément au présent procédé, tel qu'il est spécialement décrit en regard des figures II et III, il est possible d'avoir les mêmes avantages au point de vue catalyse, et, en outre, d'obtenir une poudre qui est immédiatement appropriée aux opérations fluides. On a aussi découvert que, si la poudre est sous forme d'oxyde, elle peut facilement être réduite à l'état de fer dans la même opération, en utilisant une flamme réductrice, ou en injectant de l'hydrogène sur le trajet des particules chaudes d'oxyde métallique, après qu'elles ont quitté la zone de la flamme.

Comme on l'a indiqué ci-dessus, la substance catalytique peut être activée soit avant, soit après son passage dans le chalumeau. Par exemple, des cendres de pyrite peuvent être facilement mélangées à sec avec de la poudre d'alumine de structure fine. Le mélange peut être imprégné d'une solution de carbonate de potassium et séché. La poudre imprégnée sèche peut alors passer à travers le chalumeau ou la flamme, et être réduite ensuite.

On a en outre découvert que, à condition d'élever la température de la flamme, il est possible d'obtenir des particules sphériques. La température exacte utilisée sera naturellement fonction de la substance ou du catalyseur traité. Si la substance renferme de l'oxyde de fer, et si on désire des sphères, la température du chalumeau doit être de l'ordre d'environ 1.650° C à 1.925° C. Si la substance est du fer, des températures un peu plus basses sont satisfaisantes. La formation de particules sphériques ne change aucunement les dimensions des petites boules envoyées dans la flamme. Ce procédé est particulièrement avantageux si on désire chauffer le fer ou le composé de fer à une température où la fusion se produit, les avantages de la fusion étant obtenus sans

sacrifier les propriétés fluides de la poudre.

Comme on l'a indiqué ci-dessus, la présente invention est particulièrement propre à la fabrication de catalyseurs à base de fer appropriés à la synthèse des hydrocarbures. Une application spéciale et très avantageuse de la présente invention consiste à oxyder fortement le catalyseur à base de fer dans la flamme du chalumeau à oxygène. On a découvert, par exemple, que si de la poudre de fer est frittée, de préférence avec des activants, à une température élevée pour oxyder le fer de manière à atteindre au moins 50 %, et de préférence, 80 % du maximum théorique exprimé par Fe_2O_3 , on obtient des résultats avantageux inattendus. Par exemple, bien qu'il soit connu que des catalyseurs pour les réactions de synthèse d'hydrocarbures puissent être obtenus par frittage de fer en poudre avec divers activants à des températures élevées, le degré d'oxydation n'est pas uniforme dans l'ensemble du produit. En outre, le produit fritté et oxydé n'est pas propre aux opérations fluides à moins d'avoir recours à des opérations de broyage et de tri du catalyseur fritté. Dans cette opération, on utilise de la poudre de fer commerciale et activée par des sels ou des bases alcalins ou alcalino-terreux. Conformément à ce procédé, la poudre de fer passe à travers la flamme oxydante où elle est oxydée complètement et uniformément au moins à 50 %, et de préférence pas à moins de 80 % de la valeur théorique exprimée par Fe_2O_3 . Dans le but d'obtenir ce degré élevé d'oxydation, il est avantageux de recourir à une opération de recyclage.

Le procédé objet de la présente forme de réalisation de l'invention peut être facilement compris par les exemples suivants expliquant des formes de réalisation de celle-ci.

Exemple 4. — Un catalyseur fut préparé par mélange à sec d'alumine finement pulvérisée avec de la poudre de fer. Le mélange fut imprégné d'une solution de carbonate de potassium de façon à fixer 3 % d'alumine et 1 % de carbonate de potassium sur le fer. On fit passer le mélange à travers le chalumeau, et on le fritta comme décrit ci-dessus. La poudre fut séparée des gaz de la combustion et refroidie. La température effective de

la flamme était de l'ordre de 1.375° C à 1.925° C.

Exemple 5. — Les trois catalyseurs suivants furent préparés en faisant passer de la poudre de fer et des aclivants à travers un chalumeau, comme décrit ci-dessus. La température du chalumeau était d'environ 1.650° C. Les catalyseurs furent réduits à environ 480° C.

10 Catalyseurs :

Type 1 :

- Poudre de fer, 96 %;
- Poudre d'Al₂O₃, 3 %;
- CO₂K₂, 1 %.

15 Type 2 :

- Poudre de fer, 91 %;

MnO₄K, 4,45 %;

Si, 2,27 %;

Ti O₂, 2,27 %;

Type 3 :

Poudre de fer, 99 %;

CO₂Na, 1 %.

Le catalyseur n° 1 fut essayé dans des opérations de synthèse d'hydrocarbures A, B, C et D.

Ces essais furent comparés avec les essais E, F, G, H, dans lesquels on utilise un catalyseur activé à base de fer qui avait été traité thermiquement entre 595° C et 650° C pendant 23 heures de la manière classique.

Les résultats de ces essais sont les suivants :

Essai	Température °C	Pression kg/cm ²	Alimentation H ₂ /CO	Volume des gaz d'alimentation/volume catalyseur/heure	Rendements $\frac{\text{cm}^3 \text{ d'huile}}{\text{m}^3 \text{ d'H}_2 + \text{CO} \text{ fournis}}$	Transformation de CO, p. 100																
317	316	315	316	17,3	17,4	17,5	17,6	1,17	1,17	1,17	1,17	301	300	199	204	94	100	75	78	99	97	94

Essai	Température °C	Pression kg/cm ²	Alimentation H ₂ /CO	Volume des gaz d'alimentation/volume de catalyseur/heure	Rendements $\frac{\text{cm}^3 \text{ d'huile}}{\text{m}^3 \text{ d'H}_2 + \text{CO} \text{ fournis}}$	Transformation de CO, p. 100																	
302	302	302	302	17,5	17,5	17,5	17,5	1,03	1,03	1,03	1,04	848	463	483	454	66	61	64	74	81,1	94	94	95

* Rendement en produits hydrocarbonés liquides ayant au moins 2 atomes de carbone dans la molécule.

Il résulte du tableau ci-dessus que les rendements en hydrocarbures ayant au moins quatre atomes de carbone dans la molécule sont augmentés de façon appréciable en appliquant un catalyseur préparé conformément au présent procédé.

Conformément à ce procédé, des solides ou des catalyseurs sont frittés, ou subissent un traitement thermique, par passage du catalyseur pulvérisé à travers la flamme d'un chalumeau approprié. Dans le cas où l'on désire effectuer seulement un traitement thermique, la température effective de la flamme peut être réglée dans les limites de

815° C à 1.375° C pour obtenir le résultat désiré. Si l'on désire obtenir le produit sous forme de sphères, la température effective de la flamme doit être maintenue au-dessus du point de fusion de la poudre fusible utilisée. A titre d'exemple, si un oxyde de fer, par exemple la magnétite, est transformé en sphères pour catalyse, il faut employer une température effective de flamme dépassant 1.650° C. Si la poudre à transformer est à l'état métallique et doit être oxydée pendant l'opération, on peut utiliser une flamme à température beaucoup plus basse, la leur d'oxydation du métal fournissant une

quantité de chaleur suffisante à provoquer la fusion partielle et la transformation en particules sphériques.

Le rapport utilisé du combustible à l'air, ou à l'oxygène, de même que la nature du combustible détermine la longueur et la température effective de la flamme. La vitesse maxima du jet n'est pas critique aussi longtemps que la combustion s'effectue au voisinage du bec du chalumeau. Les particules ne doivent pas fondre avant d'entrer dans la zone de la flamme, quelque part au delà du bec 107, comme représenté figure II. Il importe, cependant, que la vitesse des gaz dans la zone 120 soit suffisante pour entraîner les particules, et éviter leur dépôt dans la zone 120. Cette vitesse dépendra du type de substances traitées. Par exemple, si on traite de l'alumine et de la poudre de fer, la vitesse doit être d'au moins 6 mètres par seconde. Cette vitesse naturellement, s'accroît considérablement quand les gaz passent à travers le bec brûleur 107. C'est cette vitesse accrue qui empêche les particules fondues d'adhérer entre elles. Elles se refroidissent suffisamment vite au delà de la flamme pour ne pas être collantes. En général les vitesses dans la zone 120 sont de l'ordre d'environ 6 à 30 mètres, et plus par seconde. Si on le désire, de l'air additionnel peut être introduit dans la région de flamme au moyen de prises d'air représentées figure II.

La présente invention n'est limitée par aucune théorie ou mode d'exécution.

35

RÉSUMÉ :

A. Procédé de préparation de microsphères métalliques creuses choisies dans le groupe comprenant le fer, le cobalt et le nickel, procédé caractérisé par les points suivants, séparément ou en combinaisons :

1° Le métal fondu frappe une cible dans des conditions telles qu'il se brise en petites particules, qui tombent vers le bas de la cible, lesdites microsphères métalliques creuses étant recueillies dans un collecteur placé au-dessous de la cible;

2° Le métal est projeté sur la cible à l'aide d'un pistolet à métalliser, la cible étant placée dans une zone d'oxydation;

3° Le métal est du fer;

4° Les microsphères obtenues sont desti-

nées à la préparation d'un catalyseur perfectionné servant à la synthèse d'hydrocarbures;

5° Le métal est du fer, et contient un 55 activant;

6° La cible est courbée et refroidie et sa température est maintenue entre environ 38° C et 150° C;

B. Procédé perfectionné de synthèse d'hydrocarbures caractérisé par les points suivants, séparément ou en combinaisons :

7° On introduit de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène dans une zone de synthèse d'hydrocarbures, on maintient dans ladite zone des conditions de température et de pression propres à obtenir la réaction de synthèse d'hydrocarbures désirée, et on met en contact les gaz à transformer dans ladite zone de réaction avec des catalyseurs formés de microsphères métalliques creuses, le métal étant choisi dans le groupe fer, cobalt, nickel;

8° Les dimensions des microsphères métalliques sont de l'ordre de 0 à 200 microns, lesdites microsphères étant maintenues dans un état fluidifié bouillonnant dans ladite zone de réaction;

9° Ledit métal renferme du fer activé par du fluorure de potassium, ou du carbonate de potassium, lesdites particules métalliques étant maintenues dans un état fluidifié bouillonnant par un courant de gaz ascendant;

C. Procédé perfectionné de préparation d'un catalyseur propre à être utilisé dans une réaction de synthèse d'hydrocarbures du type fluide, caractérisé par les points suivants, séparément ou en combinaison :

10° On fait passer à travers un chalumeau oxydant un catalyseur faisant partie du groupe fer, nickel, cobalt, on réduit le catalyseur oxydé et on fait passer ce dernier dans un lit catalytique fluide dans une zone de réaction de synthèse d'hydrocarbures;

11° Le catalyseur renferme du fer;

D. Procédé perfectionné de synthèse d'hydrocarbures caractérisé par un ou plusieurs des points suivants, isolément ou en combinaison :

12° On introduit les gaz destinés à la synthèse, renfermant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène dans une zone de réaction contenant un catalyseur fluidifié faisant

60

65

70

75

80

85

90

95

100

partie du groupe comprenant le fer, le cobalt, le nickel, on maintient dans la zone de réaction les conditions de température et de pression permettant d'obtenir la synthèse désirée, on retire de la zone de réaction les particules de catalyseur carbonisées, que l'on fait passer à travers la flamme d'un chalumeau à oxygène, on réduit les particules dans une atmosphère réductrice, et on les renvoie dans la zone de réaction;

13° Les particules contenues dans la zone de réaction sont maintenues dans un lit fluidifié, et sont retirées de la zone de réaction par le haut du lit fluidifié;

14° Lesdites particules sont oxydées dans la flamme de chalumeau à au moins 50 % de la valeur théorique, ou de préférence à au moins 80 % de la valeur théorique, exprimée par Fe_2O_3 ;

E. Procédé perfectionné de préparation de sphères solides finement divisées appropriées à l'emploi dans un procédé de contact fluidifié, caractérisé par les points suivants, séparément ou en combinaisons :

15° On fait passer une poudre à travers une flamme, dont la température effective est maintenue au-dessus du point de fusion de la poudre utilisée, on sépare les gaz de la combustion et on recueille les sphères;

16° La poudre fusible renferme un métal du groupe fer, cobalt et nickel;

17° La poudre est de la magnétite, et la température effective de la flamme est supérieure à environ 1.650°C ;

F. Procédé perfectionné de préparation d'un catalyseur oxydé dont les dimensions des particules ont une répartition déterminée, caractérisé par les points suivants, séparément ou en combinaisons;

18° On prépare un catalyseur dont les dimensions des particules ont une répartition déterminée, on fait passer les particules

à travers une flamme oxydante de façon à oxyder les particules, les particules oxydées de la qualité désirée étant obtenues sans modification sensible de la répartition des dimensions des particules initiales;

19° Le catalyseur renferme un activant, et les particules de catalyseur dont les dimensions ont une répartition déterminée sont mélangées à sec avec l'activant;

G. Procédé perfectionné d'oxydation et/ou de frittage de particules finement divisées, caractérisé par le fait que l'on maintient les particules à l'état fluidifié dans une zone d'arrivée, on retire les particules fluidifiées de la zone en les mélangeant avec un courant d'oxygène, on fait passer les particules et le courant d'oxygène dans un brûleur, on introduit un combustible dans le brûleur, on soumet les particules fluidifiées à la flamme résultante, et on éloigne les gaz de la combustion et sépare les particules oxydées;

H. Procédé perfectionné de préparation d'un catalyseur approprié à l'utilisation dans une réaction de synthèse d'hydrocarbures du type fluide, caractérisé par les points suivants, séparément ou en combinaison :

20° On fait passer un catalyseur faisant partie du groupe fer, cobalt et nickel à travers un chalumeau oxydant, on réduit le catalyseur oxydé en le faisant passer dans une atmosphère réductrice au delà de la région de la flamme, et on fait passer le catalyseur réduit dans un lit catalytique fluide se trouvant dans une zone de réaction de synthèse d'hydrocarbures;

21° Le catalyseur contient du fer.

Société dite :

STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Par prestation :

SIMONNOT, RENEY, BLANCHARD et POYET.

N° 205.815

Société d'ile:
Standard Oil Development Company

2 planches. -- Pl. I

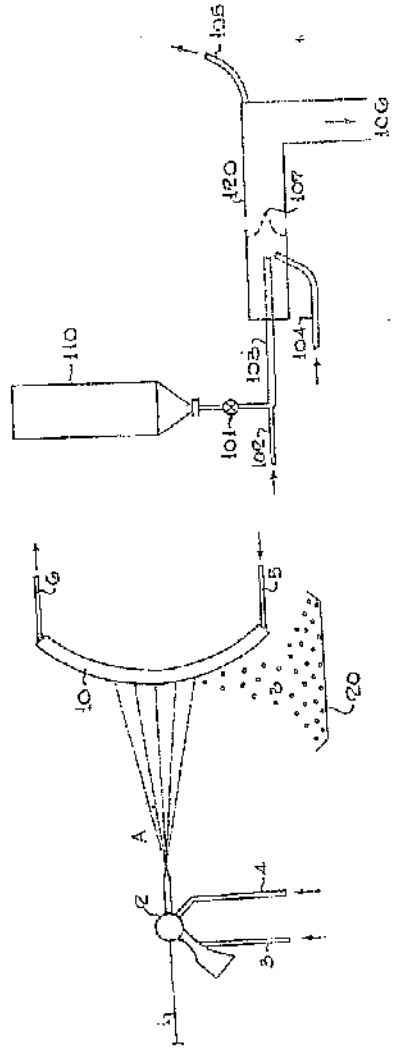


Fig. 1

Fig. 2

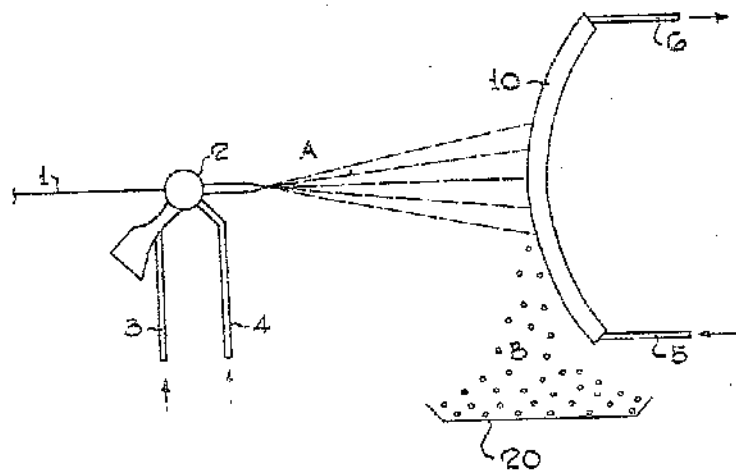


FIG.-1

Société dite:
Standard Oil Development Company

2 planches. - Pl. I

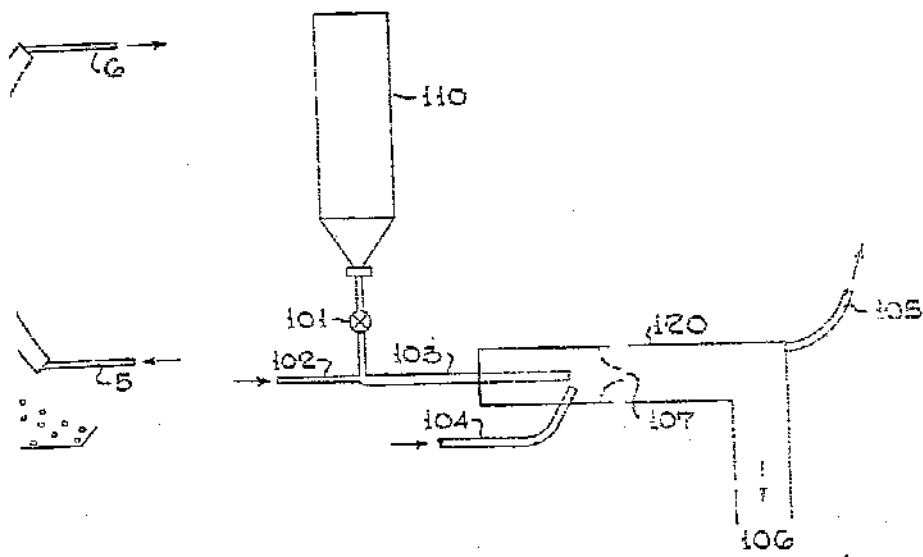
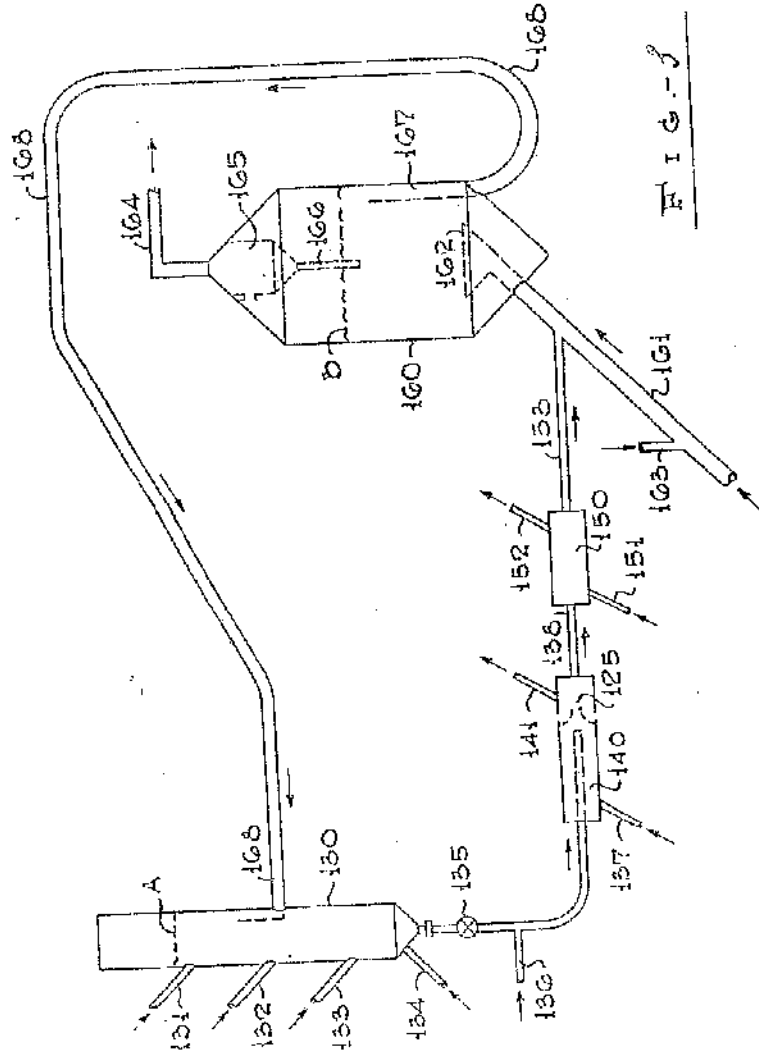


FIG.-2

Société dite :

Standard Oil Development Company

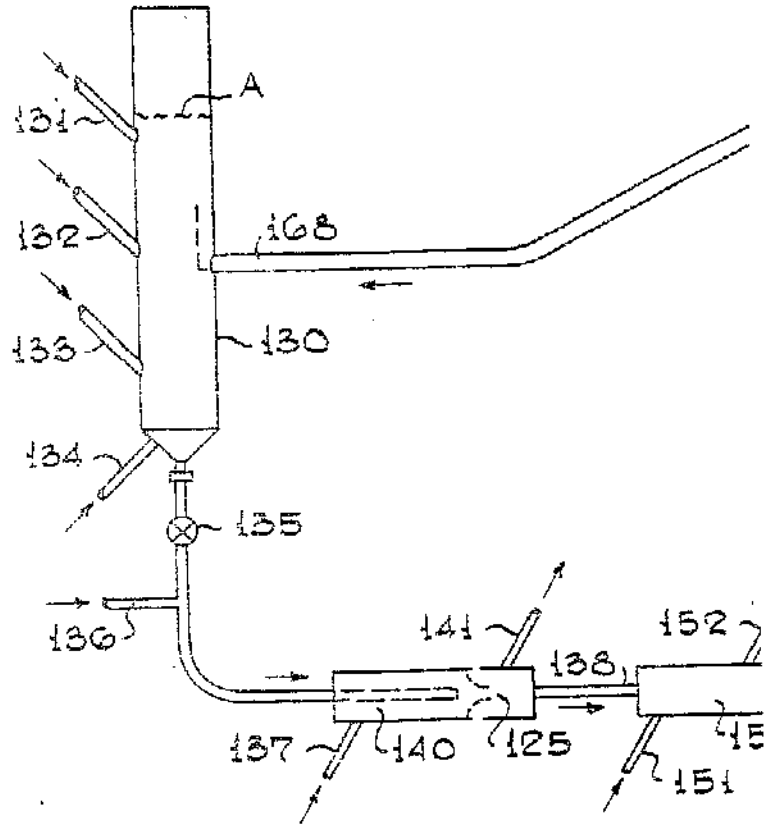
N° 959.815



F I G. - 3

N° 952.815

Société
Standard Oil Develo



Société dite :

2 planches. — Pl. II

Standard Oil Development Company

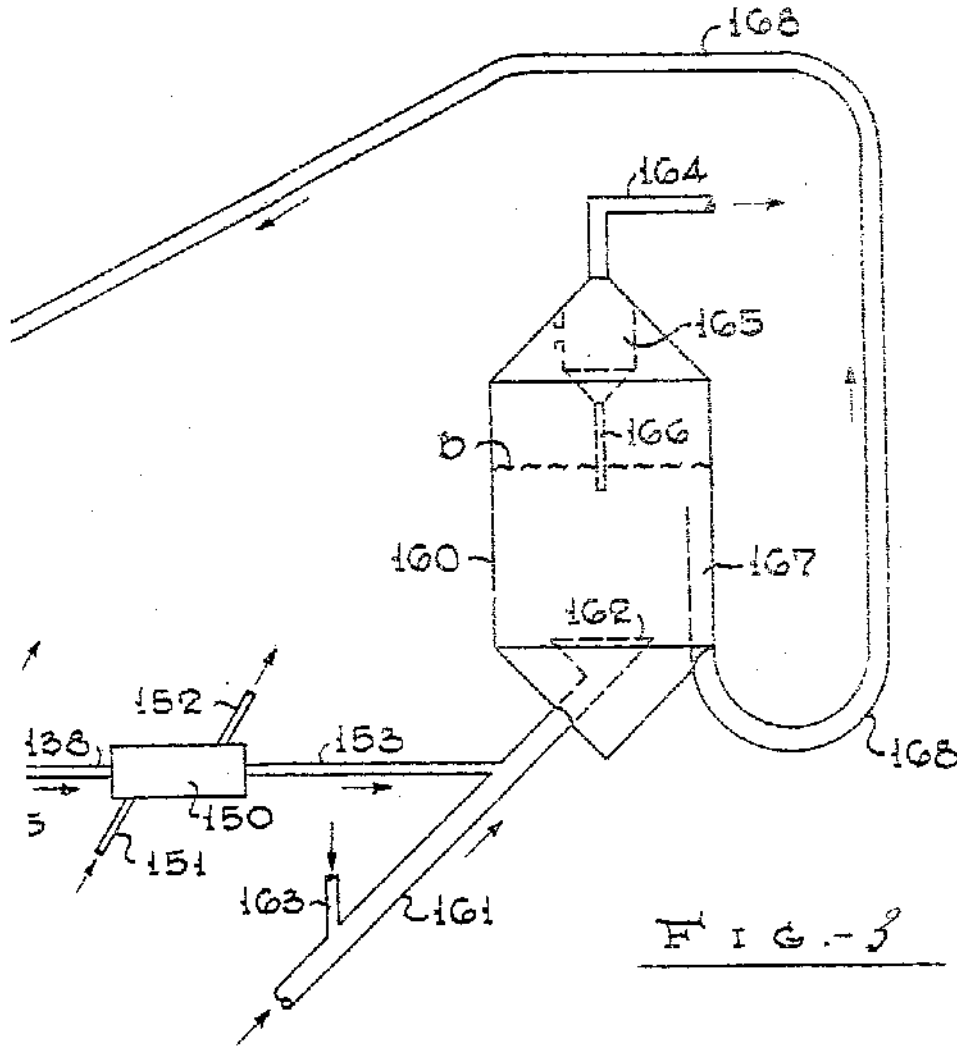


FIG. - 3