

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 957.262

Catalyseur de synthèse des hydrocarbures, procédé pour le fabriquer et applications.

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

Demandé le 15 décembre 1947, à 14^h 52^m, à Paris.

Délivré le 22 août 1949. — Publié le 15 février 1950.

(8 demandes de brevets déposées aux États-Unis d'Amérique le 20 décembre 1946, au nom de M. Max A. MOSSEMAN. — Déclaration du déposant.)

L'invention comprend un procédé de préparation d'une composition propre à servir de catalyseur, cette composition elle-même et un procédé perfectionné de synthèse des hydrocarbures et des composés organiques oxygénés en partant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène.

On connaît dans la technique le procédé qui consiste à faire passer un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène à température et pression élevées sur un catalyseur de façon à obtenir des hydrocarbures et des dérivés oxygénés des hydrocarbures. Ces réactions s'effectuent de préférence à une température comprise entre 10 232 et 359° C et sous une pression comprise entre 7,0 et 35,1 kg/cm². Ce procédé qui consiste à faire réagir l'hydrogène et l'oxyde de carbone pour obtenir un hydrocarbure est généralement appelé synthèse de Fischer-Tropsch.

20 Ces réactions ont été effectuées couramment jusqu'à présent avec des catalyseurs formés par des oxydes de métaux tels que le fer, le cobalt et le nickel : les oxydes peuvent être employés seuls, mais, de préférence, ils sont utilisés sous

25 forme de catalyseurs supportés, que l'on forme en imprégnant l'aluminium, le kieselguhr ou des supports analogues d'un ou plusieurs des oxydes désirés.

Parmi les catalyseurs qui ont été employés

30 jusqu'à présent on peut citer le fer concrété, activé par un composé d'un métal alcalin et réduit en atmosphère d'hydrogène, ou préparé par réduction ou oxydation du fer ou des métaux du groupe du fer dans des mélanges d'hydrogène et de vapeur d'eau. La structure 35 cristalline de divers oxydes de fer ressort des résultats de leur examen par diffraction aux rayons X. On a aussi employé antérieurement comme catalyseur de la synthèse Fischer l'oxyde Fe³O⁴ réduit, ou oxyde ferrique alpha. 40 Ces catalyseurs ont été préparés en réduisant directement des cristaux de Fe³O⁴ activés ou en réduisant l'oxyde Fe³O⁴ alpha.

L'invention a pour objet un procédé de préparation d'un catalyseur et, en particulier, 45 d'un catalyseur convenant à la synthèse Fischer-Tropsch.

Un autre objet de l'invention consiste à préparer une masse propre à servir de catalyseur dans les réactions chimiques, et plus particulièrement, une masse catalytique propre à catalyser la réaction de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène à une température et sous une pression « suratmosphériques », de façon à obtenir des hydrocarbures et des composés organiques oxygénés avec un fort rendement. 55

L'invention a encore pour objet un procédé perfectionné pour amener un mélange d'hydro-



gène et d'oxyde de carbone au contact d'un catalyseur à base d'oxyde de fer dans des conditions de température et de pression appropriées, de façon à obtenir de bons rendements d'hydrocarbures et de composés organiques oxygénés.

Brièvement, le présent procédé de préparation du catalyseur consiste de mélanger de l'oxyde de fer avec un pyroantimoniate d'un métal alcalin, à chauffer le mélange à haute température en présence d'une atmosphère oxydante pendant un temps suffisant pour oxyder la masse à peu près complètement, et à amener ensuite la masse oxydée au contact d'une atmosphère réductrice à une température « suratmosphérique », pour obtenir une masse métallique activée.

On peut donc dire que le catalyseur ainsi obtenu consiste dans une masse solide composée, avant réduction, d'une forte proportion d'oxyde de fer et d'une faible proportion d'un agent de stabilisation, ou d'activation, qui augmente l'activité de l'oxyde de fer et le rend susceptible d'être appliqué à la synthèse des hydrocarbures en partant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène.

La composition catalytique suivant l'invention peut être définie brièvement comme étant une masse solide qui se compose, avant réduction, d'une forte proportion d'oxyde de fer et d'une faible proportion d'un agent de stabilisation ou d'activation qui augmente l'activité de l'oxyde de fer et le rend susceptible d'être employé dans la synthèse des hydrocarbures réalisée à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène.

L'agent de stabilisation ou d'oxydation faisant partie de cette composition est un pyroantimoniate d'un métal alcalin, tel qu'un pyroantimoniate de sodium, de potassium ou de lithium.

Le procédé de synthèse suivant l'invention peut être défini en quelques mots comme consistant à amener un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone en contact avec un catalyseur obtenu en soumettant l'oxyde de fer sous forme d'oxyde alpha, gamma ou ferro-ferrique en mélange avec un pyroantimoniate d'un métal alcalin, à l'action d'une atmosphère réductrice à une température « suratmosphérique », les gaz de la charge étant maintenus dans des conditions de température

et de pression propres à provoquer la formation de quantités notables d'hydrocarbures et de composés organiques oxygénés.

De préférence, le mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone est amené en contact avec le catalyseur à une température comprise entre 232 et 350° C et sous une pression au manomètre comprise entre 7,0 et 35,1 kg/cm². Il est également avantageux que la proportion entre l'hydrogène et l'oxyde de carbone soit comprise entre 2 : 1 et 1 : 1 et que le débit de la charge soit compris entre 100 et 1.500 volumes de la charge par volume de catalyseur et par heure.

De préférence, le pyroantimoniate alcalin qui sert de stabilisateur et d'accélérateur dans le catalyseur suivant l'invention est le pyroantimoniate de potassium, bien que, ainsi qu'il a déjà été dit, les pyroantimoniates de sodium, ou de lithium puissent être employés d'une manière appropriée dans certaines conditions. Pour préparer le catalyseur servant à la formation des hydrocarbures en partant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, on emploie un mélange de pyroantimoniate alcalin et d'oxyde de fer dans des proportions comprises entre 0,2 et 20 % du premier pour 80 à 99,8 % du second, par rapport à la masse de catalyseur.

La masse catalytique suivant l'invention peut être préparée de toute manière appropriée et appliquée à la synthèse des hydrocarbures et des composés oxygénés en partant du mélange ou charge précité. Un procédé de préparation de la masse du catalyseur consiste à mélanger l'oxyde de fer sous forme d'oxyde ferro-ferrique avec du pyroantimoniate de potassium sensiblement pur ($K^4Sb^2O^7$) et à ajouter au mélange une quantité d'alcool suffisante pour permettre de le malaxer et d'obtenir une pâte épaisse et onctueuse et à sécher la pâte à une température d'environ 107° C de façon à obtenir une masse solide analogue à un gâteau, qu'on broie en particules passant à travers un tamis à ouverture de mailles de 500 microns, sèche de nouveau et convertit en globules. On chauffe alors les globules dans une atmosphère contenant de l'oxygène libre à une température de 537° C, pendant environ quatre heures et demie, et on les laisse refroidir pour obtenir le catalyseur fini.

De préférence, avant que le catalyseur préparé de la manière décrite ci-dessus puisse ser-

vir à la synthèse des hydrocarbures et des composés organiques oxygénés en partant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, il convient de le réduire ou le traiter par un gaz réducteur tel que l'hydrogène et l'oxyde de carbone à une température comprise entre environ 260 et environ 432° C. Lorsque le gaz réducteur est l'hydrogène, la température doit être d'environ 371° C et le débit d'hydrogène gazeux d'environ 1.000 volumes par volume de catalyseur et par heure. Lorsque le gaz réducteur est l'oxyde de carbone, la température doit être plus basse, par exemple de l'ordre de 260° C.

La mise en pratique de l'invention peut être décrite maintenant en se reportant au dessin ci-joint dont la figure unique est un schéma de circulation illustrant une forme de réalisation pratique de l'invention.

Comme représenté, on fait passer un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène, à la pression convenant à la réaction de synthèse, par un tuyau d'admission 11, dans une chambre de réaction 12. La chambre 12 contient une masse catalytique 13 qui a été préparée par l'oxydation et la réduction d'un mélange d'oxyde de fer et de pyroantimoniate alcalin. Etant donné que la réaction de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène est exothermique, une quantité considérable de chaleur se dégage pendant la réaction et doit être soustraite de la masse du catalyseur 13. Pour maintenir la température de la masse du catalyseur entre les limites qui conviennent au degré de transformation le plus avantageux, on ménage entre la masse du catalyseur 13 et la chambre 12 un espace dans lequel un fluide approprié est introduit par un tuyau d'admission 9 et dont il s'échappe par un tuyau 10, en vue de régler la température de la masse du catalyseur.

Les produits sortant de la masse du catalyseur 13, lesquels produits contiennent de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène n'ayant pas réagi, des hydrocarbures et des composés oxygénés, tels que des alcools, de l'acide carbonique et de l'eau, passent par un tuyau 14 dans un réfrigérant 15, puis arrivent dans un décanteur 16, dans lequel le mélange total se sépare en une phase d'hydrocarbures et une phase aqueuse. L'eau sort d'une manière continue du bac 16 par un tuyau 17, et la couche d'hydrocarbures sort d'une manière continue

par un tuyau 18. Les matières incondensables contenues dans les produits peuvent être retirées de la partie supérieure du bac de dépôt 16 par un tuyau 19. On peut transférer ces gaz d'échappement à un séparateur non représenté, de façon à recueillir l'oxyde de carbone n'ayant pas réagi et les hydrocarbures pour les recycler dans la chambre de réaction 12, ou bien on peut les recycler tels quels dans la chambre de réaction.

La couche d'hydrocarbures liquides passe par le tuyau 18 contenant une pompe 20 et arrive dans un appareil de distillation 21 dans lequel des serpentins de chauffage 22 fournissent la chaleur nécessaire au chauffage des hydrocarbures. Les fractions d'hydrocarbures convenant comme carburants pour moteurs, comme combustibles Diesel ou comme éléments d'huiles lubrifiantes, peuvent être retirées de l'appareil 21 par des tuyaux 23, 24, 25, 26 et 27. Une fraction lourde est retirée par un tuyau 28 et peut servir d'huile lubrifiante ou d'huile combustible.

Il est évident pour les spécialistes que les hydrocarbures sortant de l'appareil distillatoire 21 peuvent servir à diverses applications. Par exemple, les oléfines légères à points d'ébullition compris dans l'intervalle de ceux des hydrocarbures à C⁴ et C⁵, peuvent être alkylées avec une isoparaffine, telle que l'isobutane, en présence d'un catalyseur approprié pour former un combustible pour moteurs à fort indice d'octane. Les oléfines sont aussi particulièrement avantageuses, étant donné qu'elles constituent le produit de la charge de polymérisation à l'état de polymères possédant un poids moléculaire et des caractéristiques de viscosité qui les rendent aptes à être utilisées à titre d'huiles lubrifiantes. De même les fractions liquides obtenues par synthèse peuvent subir une hydrogénation propre à améliorer leurs caractéristiques de stabilité et d'indice d'octane. Il convient d'ajouter qu'il peut être avantageux de recueillir les composés organiques oxygénés tant de la phase aqueuse que de la phase d'hydrocarbures sortant du bac 16. Les hydrocarbures oxygénés les plus solubles dans l'eau se trouvent dans la phase aqueuse, tandis que les composés oxygénés de poids moléculaire élevé et relativement insolubles dans l'eau se trouvent dans la phase d'hydrocarbures.

Quoiqu'on ait décrit ci-dessus un procédé

pour réaliser la réaction de synthèse en présence de catalyseurs en appliquant une opération en couche fixe, il convient d'indiquer que d'autres procédés permettant de réaliser cette réaction de synthèse peuvent être parfois avantageux. Par exemple, on peut employer le catalyseur sous forme d'une suspension dans un courant gazeux qu'on fait passer par la zone de réaction. La technique des réactions dans une suspension de catalyseur, désignée couramment sous le nom de catalyseur fluidifié est connue et, par conséquent, il est inutile d'en donner les détails. Le présent catalyseur se prête parfaitement à son application sous forme de globules, dans une opération du type à couche fixe, ou sous forme d'une poudre finement divisée en suspension dans un courant gazeux, dans une opération de synthèse à catalyseur fluidifié.

Les exemples suivants contribueront à expliquer l'invention.

Exemple 1. — Cet exemple donne la description d'un procédé de préparation d'une masse catalytique convenant à la synthèse des hydrocarbures suivant l'invention.

Le procédé de préparation de la masse catalytique décrit ci-dessus est basé sur l'emploi du pyroantimoniate de potassium, et il doit être bien entendu que la description n'est donnée qu'à titre d'exemple. Pour préparer le pyroantimoniate de potassium, on chauffe 100 parties d'hydrate de potassium dans un récipient approprié jusqu'à ce que la masse fonde. On ajoute à la masse fondue, progressivement, 12,6 parties de Sb^2O^3 , puis on chauffe le mélange pendant environ 15 minutes et on le laisse refroidir. On ajoute au mélange de réaction refroidi environ 200 parties d'eau distillée, puis on l'agite vigoureusement et on le filtre. On met le filtrat de côté et on ajoute au résidu 100 parties d'hydrate de potassium fondu. On ajoute alors des portions supplémentaires d'hydrate de potassium jusqu'à concurrence de 20 parties et on chauffe le mélange total pendant environ 15 minutes, puis on le refroidit et on le lave avec 200 parties d'eau distillée. A la suite de ce traitement de lavage, on agite violemment la masse de la réaction et on la filtre de nouveau. On réunit alors le second filtrat au premier qui avait été mis précédemment de côté, et on évapore les filtrats combinés sous pression réduite, à une température de 50° C,

jusqu'à ce que la cristallisation se produise. On filtre pour recueillir les cristaux qui se séparent de la liqueur et qui sont du pyroantimoniate de potassium sensiblement pur, $\text{K}^2\text{Sb}^2\text{O}^7$.

On complète la purification des cristaux en les lavant avec de l'alcool absolu jusqu'à ce que l'alcali en ait été sensiblement éliminé. On sèche à 97° C environ les cristaux lavés, puis on ajoute une quantité choisie de ces cristaux à une quantité pesée d'oxyde de fer, tel que l'oxyde ferro-ferrique, de préférence une quantité de pyroantimoniate pur suffisante pour obtenir un catalyseur composé de 5 % de pyroantimoniate de potassium et de 95 % d'oxyde de fer, puis, après avoir ajouté une quantité d'alcool suffisante pour permettre le malaxage, on empâte ce mélange pour obtenir une pâte épaisse et onctueuse. On sèche ensuite la pâte à 107° C, de façon à former une masse solide semblable à un gâteau qu'on broie en particules passant à travers un tamis à ouverture de mailles de 500 microns, puis on sèche de nouveau les particules et on en forme des globules. On chauffe ensuite ces globules dans une atmosphère contenant de l'oxygène libre à une température de 537° C, pendant environ 4 heures et demie, et on les laisse refroidir pour obtenir le catalyseur fini.

Exemple 2. — On traite le catalyseur préparé suivant l'exemple 1 avec un gaz réducteur contenant de l'hydrogène en liberté, à une température de 371° C et avec un débit d'hydrogène gazeux d'environ 1.000 volumes par volume de catalyseur et par heure pendant 24 heures, puis on applique ce catalyseur à la synthèse des hydrocarbures et des composés oxygénés en partant d'un mélange composé d'une partie d'hydrogène et d'une partie d'oxyde de carbone, à une température comprise entre 229 et 303° C, sous une pression de 10,5 kg/cm² et avec un débit de 200 volumes du mélange gazeux de la charge par volume de catalyseur et par heure. L'opération a duré 816 heures et pendant ce temps, on a recueilli des quantités considérables d'hydrocarbures contenant des composés organiques oxygénés et de l'eau, contenant également des composés organiques oxygénés. Les chiffres du tableau suivant indiquent les conditions de l'opération et le résultat de l'examen du produit. Ils indiquent les valeurs maxima et minima

relevées pendant la durée de l'opération par rapport aux conditions dans lesquelles on a opéré. Les chiffres relatifs aux produits indi-

quent leurs caractéristiques pendant la durée de l'opération dont les conditions sont indiquées.

Température.....	289	289	289	303
Pres. au man. kg/cm ²	10,5	10,5	10,5	10,5
Débit V/V/h.....	200	200	200	200
Rapport H ² /CO (Cg).....	0,903-1,131	0,903-1,000	0,881-0,906	0,906-1,00
Périodes en heures.....	0-120	120-240	240-336	228-456
Deg. transf. CO, mol. %.....	95,5-97,0	83,6-95,0	81,7-86,8	92,0-94
Rendement en cmc par mc de H ² + CO :				
Hydrocarbures C ² et au-dessus.....	158-214	153-192	203-212	170-264
Eau.....	35-69	29-39	31-32	41-53
Caractéristiques des hydrocarbures (1) :				
Poids spécifique.....	0,7709	0,7786	0,7694	0,7688
Indice de brome.....	34,5	48,3	56,1	61,5
Oléfine alpha (2).....	34,9			52,0
Oléfine bêta.....	20,7			30,6
Rapport entre les oléf. alpha/bêta.....	1,686			1,37
Poids % :				
Alcool C ² H ⁵ OH.....	2,55		4,63	12,5
Carbonyle (C ² H ³ CO).....	2,55	3,92		5,96
Acide C ² H ³ COOH.....	1,48	1,51	2,13	2,22
Résultats des essais de l'eau en poids % :				
Alcool C ² H ⁵ OH.....	13,0	16,0	17,6	13,4
Carbonyle (C ² H ³ CO).....	1,61	1,28	2,01	2,94
Acide C ² H ³ COOH.....	0,18	0,24	0,24	0,21
Température.....	303	303	303	303
Pres. au man. kg/cm ²	10,5	10,5	10,5	10,5
Débit V/V/h.....	200	200	200	200
Rapport H ² /CO (Cg).....	1,085			0,86-1,18
Périodes en heures.....	456-576	576-696		696-816
Deg. transf. CO, mol. %.....	88,0			86,7-89,4
Rendement en cmc par mc de H ² + CO :				
Hydrocarbures C ² et au-dessus.....	189			176-214
Eau.....	63			33-60
Caractéristiques des hydrocarbures (1) :				
Poids spécifique.....	0,7800	0,7848		0,7800
Indice de brome.....	63,6	63,0		53,0
Oléfine alpha (2).....				
Oléfine bêta (2).....				
Rapport entre les oléf. alpha/bêta.....				
Poids % :				
Alcool C ² H ⁵ OH.....		5,57		4,05
Carbonyle (C ² H ³ CO).....	6,33		1,86	3,06
Acide C ² H ³ COOH.....	1,83			
Résultats des essais de l'eau en poids % :				
Alcool C ² H ⁵ OH.....	13,6	16,4		14,87
Carbonyle (C ² H ³ CO).....	1,86	1,63		0,78
Acide C ² H ³ COOH.....	0,18	0,15		0,24

(1) Basées sur le produit liquide recueilli.

(2) Calculée sous forme d'indice de brome basé sur la détermination d'une oléfine type par absorption infra-rouge et non corrigé pour le composé oxygéné.

10 Il ressort des chiffres du tableau ci-dessus et des caractéristiques de l'examen des produits obtenus qu'on obtient d'excellents rendements en hydrocarbures et en eau pendant toute la durée de la période de fonctionnement. La proportion des hydrocarbures obtenus est comprise entre 158 cm³ d'hydrocarbures C² et plus

15 lourds obtenus au commencement de l'opération et 221 cm³ des hydrocarbures à C² et plus lourds par mètre cube de la charge de gaz. De même on obtient des rendements considérables en eau contenant également des quantités appréciables de composés organiques oxygénés. 20 En examinant les produits, on constate que

les hydrocarbures obtenus contiennent des quantités appréciables d'alcools calculés sous forme d'alcool amylique et certaines quantités de carbonyle et d'acides organiques qui contribuent à l'intérêt industriel du procédé.

Les exemples qui précèdent illustrant la mise en pratique de l'invention ne doivent être considérés qu'à titre explicatif, et non limitatif. Il doit être bien entendu que l'invention concerne un catalyseur, un procédé de préparation du catalyseur et un procédé permettant d'obtenir des hydrocarbures et des composés organiques oxygénés, ce dernier consistant à amener un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène, à une température et sous une pression appropriée, au contact d'un catalyseur qui, avant réduction, se compose d'une forte proportion d'oxyde de fer et d'une faible proportion d'un pyroantimoniate d'un métal alcalin à titre d'activant. Il est évident pour les spécialistes que, bien qu'on ait donné des exemples de cas particuliers d'échelles préférées de température et de pression à adopter dans la conduite de l'opération, d'autres conditions peuvent être parfois avantageuses et peuvent être adoptées tout en restant conformes au principe de l'invention.

RÉSUMÉ :

A. Procédé de préparation d'un catalyseur de synthèse Fischer-Tropsch, caractérisé par les points suivants, séparément ou en combinaisons :

1° On prépare un mélange d'oxyde de fer et d'un pyroantimoniate de métal alcalin, on chauffe ce mélange à une température supérieure à la température atmosphérique en présence d'une atmosphère contenant de l'oxygène libre, puis on amène le mélange au contact d'une atmosphère réductrice à une température supérieure à la température atmosphérique;

2° On chauffe le mélange à une température de l'ordre de 537° C en présence de l'atmosphère contenant de l'oxygène et à une température de l'ordre de 260 à 371° C dans l'atmosphère réductrice;

3° Le pyroantimoniate alcalin est le pyroantimoniate de potassium;

4° L'oxyde de fer est un des suivants : oxyde

de fer alpha, oxyde de fer gamma, oxyde ferro-ferrique;

5° Le mélange d'oxyde de fer et de pyroantimoniate alcalin est chauffé à une température supérieure à la température atmosphérique dans une atmosphère réductrice;

6° La proportion de l'oxyde de fer est comprise entre 80 et 99,8 % et celle du pyroantimoniate alcalin entre 0,2 et 20 %;

7° On empâte l'oxyde de fer et le pyroantimoniate de potassium avec de l'alcool; sèche la pâte pour former une masse solide analogue à un gâteau, qu'on broie et convertit en globules; et on soumet ces globules à l'action d'une atmosphère contenant de l'oxygène à l'état libre à température élevée pour obtenir le catalyseur fini;

8° Les globules sont ensuite soumis à l'action d'une atmosphère réductrice à température élevée.

B. A titre de produit industriel nouveau, le catalyseur destiné à la préparation des hydrocarbures et hydrocarbures oxygénés par synthèse de Fischer-Tropsch, ce catalyseur ayant été préparé par le procédé précité.

C. Procédé de préparation des hydrocarbures et composés organiques oxygénés, caractérisé par les points suivants, séparément ou en combinaisons :

1° Il consiste à amener un mélange gazeux d'oxyde de carbone et d'hydrogène, à une température et sous une pression « suratmosphérique », au contact du catalyseur précité;

2° En appliquant une température comprise entre 232 et 357° C et une pression comprise entre 7,0 et 35,1 kg/cm² au manomètre, on obtient une quantité considérable de produits à base d'hydrocarbures et de composés organiques oxygénés, qu'on sépare du catalyseur et dont on recueille les hydrocarbures et composés organiques oxygénés;

3° Le catalyseur consiste en 95 % d'oxyde ferro-ferrique et 5 % de pyroantimoniate de potassium.

Société dite :

STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Par représentation :

SIMONSON, RINOV, BLEDDELL et PONT.

N° 957.262

Société dite :
Standard Oil Development Company

Pl. unique

