

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 961.524

**Catalyseur.**

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

Demandé le 20 février 1948, à 14^h 3^m, à Paris.

Délivré le 21 novembre 1949. — Publié le 12 mai 1950.

(Demande de brevet déposé aux États-Unis d'Amérique le 20 mars 1947, au nom de M. Charles N. KIMBERLIN, J. — Déclaration du déposant.)

La présente invention a trait à un catalyseur perfectionné. Elle a plus particulièrement trait à un catalyseur fluide perfectionné apte à effectuer une réaction de synthèse d'hydrocarbures. Suivant la présente invention, on obtient un catalyseur fluide perfectionné à base de fer en utilisant l'oxyde de fer conjointement avec des matières inorganiques telles que des silicates de sodium ou de potassium. Ces catalyseurs à base de fer et de silicate de sodium ou de potassium sont tout à fait satisfaisants et peuvent être utilisés dans des opérations fluides, et ils sont particulièrement intéressants dans un procédé fluide de synthèse de Fischer.

La façon d'exécuter diverses opérations de synthèse est bien connue dans la technique. Dans ces opérations, on traite des gaz à base d'oxydes de carbone et d'hydrogène à diverses températures et pressions en présence de catalyseurs appropriés afin d'obtenir des produits de réaction d'hydrocarbures renfermant plus d'un atome de carbone dans la molécule. Les températures et les pressions utilisées varient de larges limites et, entre autres facteurs, dépendent du catalyseur particulier utilisé, de la nature de la charge et des produits finaux désirés. Les catalyseurs comprennent, toutefois, généralement un métal du groupe comprenant le fer, comme par exemple, le fer, le

cobalt ou le nickel. Ces catalyseurs sont préparés de n'importe quelle manière satisfaisante. Par exemple, on prépare habituellement un catalyseur au fer en grillant des pyrites ou du sulfure de fer à une température d'environ 650 à 815° C. On réduit l'oxyde de fer ainsi produit avec de l'hydrogène à des conditions appropriées de température et de pression, généralement d'environ 315 à 482° C, à une pression d'environ 7 à 14 kg./cm² dans des conditions permettant d'obtenir le catalyseur au fer désiré. On obtient également des catalyseurs au fer par des procédés de précipitation.

Alors que ces procédés pour obtenir des catalyseurs au fer sont entièrement satisfaisants lorsqu'il s'agit de catalyseurs du type à lit fixe, ils ne conviennent pas entièrement pour obtenir un catalyseur du type fluide. Pour ce dernier, il est désirable que la dimension du catalyseur varie d'environ 10 microns à 200 microns et davantage, de préférence, d'environ 20 à 80 microns. Ceci est nécessaire afin de réaliser la dimension désirée en rapport avec la densité et la vitesse superficielle du gaz, afin d'obtenir la fluidité des particules solides.

Un oxyde de fer rouge réduit constitue un catalyseur très intéressant pour effectuer une réaction de synthèse de Fischer. L'oxyde de

fer rouge s'obtient généralement en calcinant du sulfate ferreux à une température de 704° C. ou davantage. On l'obtient aussi quelquefois en grillant de l'oxalate ferreux ou en chauffant de l'hydrate ferrique précipité. Toutefois, jusqu'ici il n'a pas été trouvé pratique de se servir de ce catalyseur particulier dans une opération de synthèse. Fischer étant donné que les particules sont trop fines. Si l'on essaie de se servir des particules trop fines, le lit du catalyseur ne se « fluidifie » pas convenablement et il en résulte que les particules solides du catalyseur et les gaz réactifs ne se répartissent pas d'une manière égale dans tout le lit du catalyseur. De grosses bulles de gaz apparaissent et montent à travers un lit dense de catalyseur, tandis qu'un lit convenablement fluidifié présente l'apparence d'un liquide en ébullition, le catalyseur étant peu dense. Les particules individuelles du catalyseur présentent l'apparence d'être séparées par des couches de gaz sans qu'il se produise de grosses bulles de gaz. Une autre objection contre des dimensions particulières trop fines réside dans le fait qu'il en résulte un entraînement à une allure très rapide du catalyseur par le gaz. Suivant la présente invention, on prépare un catalyseur approprié réduit à l'oxyde de fer rouge que l'on peut facilement appliquer à une opération du type fluide. D'après ce procédé, l'oxyde de fer rouge est traité par une matière telle que le silicate de sodium ou de potassium. Le procédé convient également au traitement de l'oxyde de fer magnétique (Fe^3O_4). Ces oxydes se caractérisent par la facilité avec laquelle leurs dimensions particulières sont réduites. Quand on essaie de broyer de gros morceaux de ces oxydes, il est difficile, sinon impossible, d'empêcher une désagrégation trop poussée de s'effectuer.

Les catalyseurs de la présente invention peuvent être préparés par n'importe quel moyen approprié. Un procédé préféré, toutefois, est le suivant: l'oxyde de fer rouge est obtenu sous forme de minerai ou bien synthétiquement en calcinant divers composés de fer. On obtient le silicate de sodium ou de potassium en faisant fondre un mélange de silice avec un composé de sodium ou de potassium. On préfère se servir de carbonate ou de sulfate de sodium ou de potassium. On choisit la quantité de matière utilisée pour donner un rap-

port moléculaire de silice à l'oxyde alcalin entre 2 à 3, et 4 à 1. Ces mélanges en fondant, forment des verres qui peuvent se dissoudre dans l'eau.

Suivant une forme de réalisation de l'invention, on mélange l'oxyde de fer avec une solution du silicate pour former une pâte ou une boue. La pâte, ou la boue est séchée puis chauffée à une température d'environ 594 à 810° C. de préférence, environ 760° C. Ceci donne des morceaux durs, poreux de matière que l'on broie ensuite à la dimension convenable. Les matières trop fines pour pouvoir servir qui se sont formées pendant l'opération de broyage, sont tamisées et ajoutées à un lot frais d'oxyde de fer.

On comprendra facilement l'invention en se reportant aux exemples suivants donnés à titre de démonstration:

Exemple 1. — On a mélangé de l'oxyde de fer rouge, de la qualité dont on se sert pour fabriquer des pigments, lequel consistait en une poudre divisée extrêmement fine, à une solution de silicate de sodium à 40° Be. Le rapport de la silice à la soude était de 3,25 à 1. On a mélangé la solution de silicate de sodium et le pigment d'oxyde de fer rouge afin de former une pâte. On a fait sécher cette pâte dans un four à vapeur et on l'a mise dans un four à moufle, et on l'a traitée à la chaleur à une température de 620° C. La composition finale du catalyseur avant la réduction était de 86,50 % Fe^2O_3 , 13,5 % Na_2O , 3,25 SiO_2 .

On a broyé les morceaux ainsi produits, afin de former des particules à dimensions particulières d'environ 20 à 160 microns. Après que ces particules eurent été essayées dans des conditions propres à assurer une aération, on a obtenu la fluidité du catalyseur. Le lit fluidifié présentait l'apparence d'un liquide en ébullition et le catalyseur était peu dense.

Exemple 2. — Dans une autre opération, on a réduit le catalyseur, préparé comme dans l'exemple 1, à une dimension de 3,36 mm. à 1,19 mm. Ce catalyseur fut réduit avec de l'hydrogène à 482° C. Le catalyseur fut placé dans un lit et on a fait passer dans le lit des gaz d'alimentation consistant en oxydes de carbone et d'hydrogène. On s'est servi d'une température de 300° C. et d'une pression de 17,6 kg/cm². La vitesse d'alimentation était de 215 volumes de gaz d'alimentation par

volume de catalyseur, par heure. Le rapport molaire de l'hydrogène à l'oxyde de carbone dans les gaz d'alimentation était de 1,2 à 1. Le rendement obtenu de butane et d'hydrocarbure à point d'ébullition plus élevé était de 155 cc. par mètre cube de gaz de synthèse consommé.

On peut faire varier le procédé de l'invention dans de larges limites. Dans son acception la plus large, l'invention est relative à un catalyseur fluide à base d'oxyde de fer, de préférence d'oxyde de fer rouge et de silicate de sodium ou de potassium. On peut faire varier dans de larges limites la proportion de sodium ou de potassium. On préfère, en général, se servir de silicate de sodium ou de potassium présentant un rapport molaire de silice à l'oxyde alcalin d'environ 1 à 1, à 1 à 4. On choisit de préférence la quantité de silicate utilisée pour que le produit ait une teneur alcaline comprise entre environ 1 à 10 %.

Il est également dans la portée de l'invention de se servir d'activants ou similaires ajoutés tels que l'alumine ou les fluorures alcalins, etc.

La présente invention ne doit pas être limitée par une théorie quelconque concernant le mode d'opérer.

30

RÉSUMÉ:

Un procédé perfectionné pour la synthèse d'hydrocarbures renfermant plus d'un atome de carbone dans la molécule, à partir de gaz

d'alimentation à base d'oxyde de carbone et d'hydrogène, caractérisé par les points suivants séparément ou en combinaisons:

1° On met en contact lesdits gaz d'alimentation dans une zone de réaction avec une masse fluidifiée de particules de catalyseur à base d'oxyde de fer et d'un silicate de métal alcalin, on maintient la température et la pression dans ladite zone de réaction aux conditions de synthèse, et on enlève par le haut de ladite zone de réaction les gaz réactifs renfermant les produits hydrocarbonés;

2° Dans la synthèse des hydrocarbures normalement liquides, on fait réagir une matière gazeuse renfermant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène à des températures et à des pressions élevées en contact avec un catalyseur à base d'un oxyde de métal réduit et d'un silicate de métal alcalin, et on récupère du procédé, un produit renfermant lesdits hydrocarbures normalement liquides.

3° Le silicate de métal alcalin est présent dans la composition du catalyseur de façon que la proportion de métal alcalin soit de 1 à 10 % en poids;

4° Le catalyseur renferme un activant à base de métal alcalin;

5° La dimension particulière du catalyseur est d'environ 10 à 200 microns.

Société dite :

STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Par procuration :

SENONROT, RINDY, BEURDELL et POIR.