

3272

Synthèse d'hydrocarbures et de composés organiques oxygénés.

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

Demandé le 4 août 1948, à 14^h 15^m, à Paris.

Délivré le 7 juin 1950. — Publié le 28 décembre 1950.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 21 août 1947, aux noms de MM. James C. SCHILLER et Edwin L. EKHM. — Déclaration du déposant.)

La présente invention a trait à un procédé perfectionné permettant d'effectuer la synthèse des hydrocarbures et des composés organiques oxygénés à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène. L'invention a plus particulièrement trait à un procédé permettant de produire des hydrocarbures et des composés organiques oxygénés à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène en utilisant un catalyseur à base d'un composé de fer.

On connaît bien le procédé qui consiste à produire des hydrocarbures par la réaction d'oxyde de carbone et d'hydrogène en présence de catalyseurs au fer et autres, et dans des conditions bien définies de température, pression et durée de contact, ces conditions étant réglées en tenant compte du type particulier du catalyseur utilisé. Le genre, la structure et le poids moléculaire des produits obtenus par la réaction de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène varient également suivant le type du catalyseur utilisé. Les hydrocarbures paraffiniques et oléfiniques constituent les produits habituellement obtenus dans une réaction de ce type, mais des hydrocarbures à point d'ébullition plus élevé, y compris les hydrocarbures paraffiniques, peuvent également être obtenus. Les produits secondaires peuvent consister surtout en eau, composés oxygénés et gaz n'ayant pas réagi. L'expérience a montré que les composés oxygénés sont principalement de nature alcoolique et il se forme habituellement de petites quantités d'esters d'acides organiques, d'acides organiques, de cétones et d'aldéhydes.

Il est habituel de faire subir un traitement préalable au catalyseur, et, en particulier, au catalyseur au fer, avant qu'il ne devienne propre à être utilisé dans la synthèse des hydrocarbures à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène. Il a été habituel d'oxyder et de réduire le catalyseur avant de faire passer le mélange de gaz de synthèse sur le catalyseur aux conditions régnant dans la synthèse. L'oxydation a été habituellement effectuée au moyen d'air,

ou d'un autre gaz, renfermant de l'oxygène, à une température de 538° C environ, pendant une durée d'environ 4 heures et plus, suivie d'un nouveau traitement du catalyseur oxydé par l'hydrogène à une température de 371 à 760° C environ, à la pression atmosphérique, pendant environ 24 heures.

On a déjà proposé un traitement du catalyseur du type au fer par le gaz de synthèse lui-même. Les chercheurs dans cette technique ont traité le catalyseur au fer par un gaz de synthèse à des pressions inférieures à la pression utilisée pour l'opération de synthèse, après quoi la pression est élevée et la synthèse des hydrocarbures commence. Ces chercheurs ont réduit leur catalyseur à des températures comprises dans la gamme utilisée dans l'opération de synthèse. Le catalyseur utilisé dans l'opération de réduction nécessitait une période d'induction pouvant atteindre 24 heures avant que ne soient produites les quantités optima d'hydrocarbures et de composés oxygénés désirables. Il est évident que ces procédés anciens présentent des désavantages économiques sérieux puisqu'un temps opératoire considérable est perdu avant que l'on obtienne les produits désirés.

Ces chercheurs ont surveillé le cours de la réaction de traitement préalable lorsqu'on se sert d'oxyde de carbone pour conditionner le catalyseur habituel au fer utilisé dans la synthèse des hydrocarbures et des composés oxygénés à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène. On a trouvé que deux réactions au moins se produisent. La première a lieu dans les quelques premières minutes et elle est d'une nature très exothermique. Cette réaction est supposée être liée à la formation de carbures par suite de la réaction de l'oxyde de carbone avec le catalyseur. Les carbures peuvent constituer la substance active dans le catalyseur lui-même. La deuxième réaction est également exothermique, mais un degré moindre que la première réaction et se produit seulement après l'achèvement de la pre-

mière. On suppose que cette deuxième réaction peut être liée à la conversion catalytique de l'oxyde de carbone en anhydride carbonique avec libération de carbone élémentaire.

La formation de carbone dans la synthèse des hydrocarbures à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène constitue un problème qui a tourmenté les chercheurs dans ce procédé depuis les premiers travaux de Fischer et Tropsch. En fait, le problème a été si sérieux, lorsqu'on se servait de catalyseurs du type au fer, que, dans les réactions à lit fixe, les réactifs finissaient par être bouchés par les dépôts après de courtes périodes d'usage. Lorsqu'on s'efforçait d'adapter la synthèse des hydrocarbures à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène à la technique des solides fluides ou pulvérisés, on éprouvait des difficultés sérieuses, en ce sens que les dépôts de carbone sur le catalyseur provoquaient une désagrégation grave du catalyseur et une dilatation de la masse du catalyseur qui rendaient le procédé inefficace par suite de l'attrition subie par le catalyseur qui s'échappait facilement de l'installation.

Un des buts de la présente invention, est, par suite, de réaliser un procédé de traitement préalable d'un catalyseur du type au fer de façon à ce que l'opération de synthèse puisse s'effectuer sans formation sensible de carbone.

Un autre but de la présente invention réside dans un procédé perfectionné pour la synthèse des hydrocarbures et composés organiques oxygénés à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène.

Les buts de la présente invention sont réalisés par un traitement préalable d'un catalyseur du type au fer par de l'oxyde de carbone à des températures comprises entre 260 et 400° C, sensiblement à la pression atmosphérique et pendant des durées de 10 minutes, mais ne dépassant pas 30 minutes environ.

En bref, l'invention consiste à traiter un catalyseur du type au fer, tel que l'oxyde ferro-ferrique, par de l'oxyde de carbone à une température comprise entre 260 et 400° C, sensiblement à la pression atmosphérique pendant une période ne dépassant pas 30 minutes, après quoi on arrête le courant de l'oxyde de carbone vers le catalyseur et la température du catalyseur est réglée à une température comprise entre 205 et 315° C environ, puis on fait passer un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène sur le catalyseur traité.

Ainsi qu'il a été indiqué précédemment, la pression utilisée pour l'opération de traitement sera sensiblement atmosphérique. Toutefois, des pressions plus élevées peuvent être utilisées avec avantage dans l'opération de traitement préalable. Ces pressions peuvent être les mêmes que celles de l'opération de synthèse, soit entre environ 7 et 35 kg/cm². Une pression de synthèse d'environ 10,5 kg/cm²

a été trouvée éminemment appropriée dans l'opération de synthèse.

Le type de catalyseur utilisé dans la présente invention peut comprendre les catalyseurs du type au fer, par exemple, les catalyseurs au fer, cobalt et nickel. D'habitude, on utilisera le catalyseur au fer, soit sous la forme d'oxyde de fer alpha ou gamma, soit sous la forme d'oxyde ferro-ferrique. Le fer métallique lui-même peut être utilisé, pourvu qu'il soit convenablement oxydé avant le traitement suivant la présente invention.

Il est généralement avantageux de se servir, avec le catalyseur du type au fer, d'agents activateurs divers. Les oxydes et sels des métaux alcalins, tels que le carbonate de potassium, sont des exemples d'activateurs qui peuvent convenir au procédé de la présente invention. La quantité d'activateurs peut s'élever à environ 0,2 à 20 % en poids de la masse du catalyseur.

Des portions différentes d'oxyde de fer (Fe₂O₃) activées par 3 % en poids de K₂CO₃ ont été traitées par de l'oxyde de carbone pur, à la pression atmosphérique, l'oxyde de carbone passant sur le catalyseur au taux de 1.000 volumes d'oxyde de carbone par volume de catalyseur par heure à des températures comprises entre 315 et 370° C et pendant des durées de temps diverses depuis environ 60 minutes jusqu'à environ 120 minutes. Une fois que les catalyseurs enrent été convenablement traités par l'oxyde de carbone dans les conditions indiquées, les catalyseurs furent utilisés dans la synthèse des hydrocarbures à partir d'un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène. Dans chaque cas on fit un essai d'une durée de 264 heures à 218° C et à une pression de 10,5 kg/cm², avec un mélange de gaz se composant en parties égales d'oxyde de carbone et d'hydrogène passant sur le catalyseur traité au taux de 200 volumes de gaz d'alimentation par volume de catalyseur par heure. Les progrès de la réaction furent suivis au moyen de thermocouples situés dans la masse du catalyseur. On a trouvé que, dans chacun des essais il se produisit tout d'abord une vive élévation de température généralement pendant les 10 à 15 premières minutes de la réaction. Cette montée de température fut rapidement suivie d'une baisse et, après environ 30 minutes, une seconde élévation de température s'est produite. Les catalyseurs furent alors utilisés dans la synthèse des hydrocarbures, comme décrit plus haut. Après chacun des essais, on a refroidi les catalyseurs et on a prélevé des échantillons pour les analyser. Les résultats des analyses des catalyseurs provenant des divers essais, dans lesquels le catalyseur avait été traité au préalable à l'oxyde de carbone à des températures comprises entre 315 et 370° C, sont portés au tableau I. Ces résultats sont également représentés graphiquement sur la fig. 1.

TABLEAU I.

TEMPÉRATURE de TRAITEMENT °C.	DURÉE EN MINUTES.	POURCENTAGE de CARBONE.
348,8	60	8,3
360	60	8,5
326,6	60	8,0
371	75	10,7
329,4	85	17,6
315	120	22,5

Il est évident, d'après ces résultats, que la quantité de carbone déposée sur le catalyseur pendant les divers essais de synthèse est liée directement à la durée du contact de l'oxyde de carbone avec le catalyseur pendant l'opération de traitement préalable. On remarquera, par exemple, que dans les trois essais où les catalyseurs ont subi un traitement préalable de 60 minutes par l'oxyde de carbone à 326,6° C; 348,8° C et 360° C, la quantité de carbone fut sensiblement constante, variant entre 6 et 8,3 %. Lorsque le catalyseur eut subi un traitement préalable de durées de 75, 85 et 120 minutes par l'oxyde de carbone à 315° C, 329,4° C et 371° C, la quantité de carbone s'est élevée à mesure de l'augmentation de la durée du traitement.

En examinant la figure 1, on verra qu'en extrapolant la ligne droite passant à travers les points représentant les données du tableau I, jusqu'à 0 % en poids de carbone déposé sur le catalyseur, ladite ligne intersecte la ligne des abscisses au point de la durée de traitement préalable correspondant à 25 minutes.

Sur la figure 2, on a indiqué le cours de la réaction, d'après les températures données par les thermocouples placés dans la masse du catalyseur pendant l'opération de traitement préalable. Les températures indiquées sur chaque courbe sont celles du traitement préalable.

On verra sur cette figure 2 que la première réaction fortement exothermique a complètement disparu après environ 25 minutes, et qu'à ce moment la seconde réaction, faiblement exothermique, n'a pas encore été amorcée. Le fait de découvrir que la quantité de carbone déposée pendant l'opération de synthèse est liée directement à la durée pendant laquelle l'oxyde de carbone se trouve en contact avec le catalyseur pendant le traitement préalable, permet donc de réaliser un procédé pour le conditionnement du catalyseur suivant la présente invention en maintenant l'oxyde de carbone en contact avec le catalyseur sensiblement à la pression atmosphérique et à des températures environ égales ou légèrement supérieures à celles de la synthèse qui seront utilisées par la suite. La durée du conditionnement préalable doit être suffisante pour atteindre, ou pour terminer à peine, la réaction initiale fortement exo-

thermique qui se produit au cours du traitement préalable, et doit être insuffisante pour atteindre le moment auquel est amorcée la seconde réaction faiblement exothermique. On a trouvé que cet intervalle de temps était compris entre 10 minutes environ et trente minutes environ. En aucun cas, cet intervalle ne devra dépasser trente minutes environ.

L'invention a été décrite en supposant qu'on utilisait des proportions volumétriques égales d'oxyde de carbone et d'hydrogène. Il est bien entendu que des proportions autres, soit entre 1 : 1 et 2 : 1 d'oxyde de carbone et d'hydrogène, donnent satisfaction dans l'opération de synthèse.

Le catalyseur traité au préalable et utilisé dans la réalisation de la présente invention a été décrit comme étant un catalyseur du type au fer, mais il est entendu que le catalyseur du type au fer peut être supporté sur d'autres matières au lieu d'être utilisé sous forme de particules seules. Par exemple, les oxydes de fer dont il a été question peuvent être déposés sur des supports tels que manganèse, gel de silice, composés de magnésium et autres similaires.

L'opération, suivant la présente invention, selon laquelle le catalyseur subit un traitement préalable afin d'éviter un dépôt de carbone sur celui-ci, peut être réalisée sous forme d'une opération soit à lit fixe, soit à solides fluidifiés. Dans l'opération à lit fixe, plusieurs lots de catalyseurs peuvent être prévus, un catalyseur actif de synthèse étant utilisé dans le cycle opératoire, tandis qu'un catalyseur d'un autre lit peut se trouver dans le cycle de conditionnement. Il est ainsi possible de faire fonctionner de façon continue au moins un d'un certain nombre de lots, tandis que le catalyseur d'autres lots peut être activé suivant la présente invention. Dans l'opération dite fluidifiée, le catalyseur peut être suspendu dans le l'oxyde de carbone et être ainsi conditionné par son contact avec lui à des températures élevées pendant la période de temps critique mentionnée ci-dessus. Après que le catalyseur a été pré-traité par suspension dans un courant d'oxyde de carbone sensiblement pur, on peut remplacer l'oxyde de carbone par un mélange gazeux consistant en oxyde de carbone et en hydrogène, et on peut régler la température et la pression pour l'opération de synthèse proprement dite.

Comme indiqué ci-dessus, la gamme de température à laquelle on traite le catalyseur par l'oxyde de carbone afin de le conditionner n'est pas critique. On peut se servir d'une température de 260 à 400° C environ; toutefois on préférera habituellement utiliser des températures comprises entre 315 et 400° C.

Il est également entendu que, bien que l'invention ait été décrite à l'aide d'exemples dans lesquels on s'est servi d'oxyde de carbone sensiblement pur, à titre d'agent de conditionnement, l'utilisation d'un

mélange d'oxyde de carbone avec d'autres gaz tombe également dans la portée de l'invention. Par exemple, les gaz de synthèse eux-mêmes, comprenant l'oxyde de carbone et l'hydrogène, peuvent être utilisés pour conditionner le catalyseur à condition que la durée critique de l'opération de conditionnement soit réglée soigneusement. De même, des mélanges gazeux comprenant de l'oxyde de carbone et de l'azote, ou de l'oxyde de carbone et de l'hélium, peuvent être utilisés au lieu de l'oxyde de carbone sensiblement pur.

Diverses variantes de l'invention se présenteront à l'esprit de l'homme du métier et les exemples de réalisation donnés ci-dessus ne la limitent pas.

RÉSUMÉ :

A. Procédé pour le traitement préalable d'un catalyseur du type au fer, propre à la synthèse des hydrocarbures à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène, caractérisé par les points suivants séparément ou en combinaison :

1° On met le catalyseur en contact, à une température élevée, avec un mélange gazeux comprenant une quantité sensible d'oxyde de carbone pendant un intervalle de temps suffisant pour amorcer et terminer une première réaction exothermique, mais insuffisant pour amorcer une deuxième réaction exothermique;

2° On met en contact un catalyseur du type au fer (pouvant être activé par du carbonate de potassium), à une température comprise entre 315 et 400° C, avec de l'oxyde de carbone sensiblement pur, pendant un intervalle de temps de 10 à 30 minutes.

B. Procédé d'obtention d'hydrocarbures et de com-

posés organiques oxygénés, à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène, caractérisé par les points suivants séparément ou en combinaisons :

3° On met d'abord un catalyseur au fer en contact avec de l'oxyde de carbone à une température au dessous de 400° C pendant un intervalle de temps ne dépassant pas 30 minutes environ; on arrête le courant d'oxyde de carbone venant en contact avec le catalyseur, on règle la température entre 205 et 371° C, puis on met le catalyseur en contact avec un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène, afin de former un produit renfermant des quantités sensibles d'hydrocarbures et de composés organiques oxygénés;

4° On met le catalyseur en contact avec l'oxyde de carbone pendant un intervalle de temps suffisamment long pour terminer une réaction exothermique initiale mais insuffisante pour atteindre le moment auquel une deuxième réaction exothermique est amorcée;

5° Au cours du traitement initial on met le catalyseur au fer en contact avec un mélange gazeux comportant une quantité sensible d'oxyde de carbone;

6° Au cours du traitement initial on met le catalyseur au fer en contact avec de l'oxyde de carbone sensiblement pur à une température comprise entre 315 et 400° C; pendant un intervalle de temps compris entre 10 et 30 minutes;

7° Le catalyseur est à base d'oxyde de fer activé par du carbonate de potassium.

Société dite: STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Par procuration :

SEMONNOT, RINZ, BLUNDELL et POY.

FIG. 1.

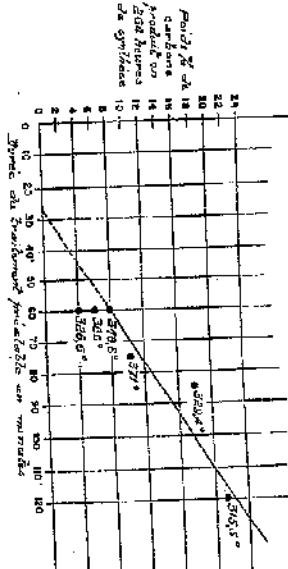


FIG. 2.

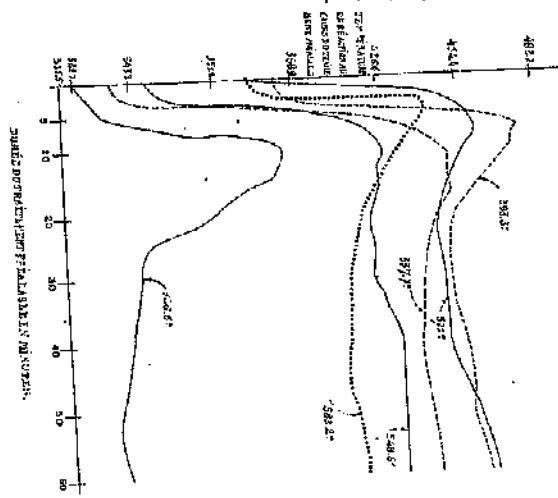


FIG. I.

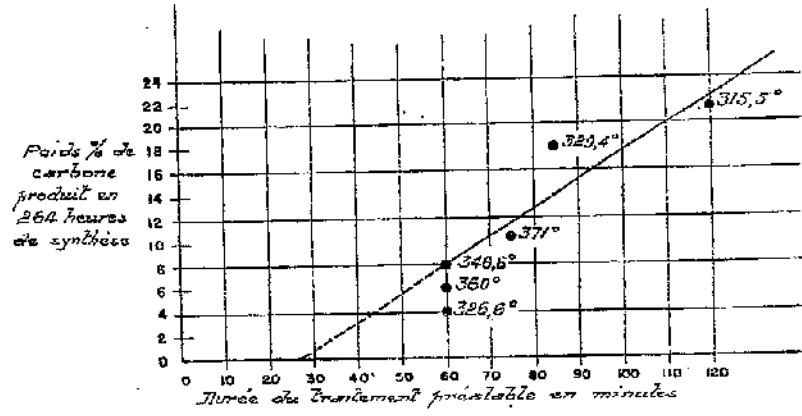


FIG. 2.

