

Perfectionnements à un procédé de transformation de l'oxyde de carbone et d'hydrogène, procédé de fabrication d'un catalyseur approprié et catalyseur obtenu par ce procédé de fabrication.

Société dite : STANOLIND OIL AND GAS COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 25 août 1948, à 16^h 10^m, à Paris.

Déposé le 5 juillet 1950. — Publié le 16 janvier 1951.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 26 août 1947, au nom de M. Scott W. WALKER. — Déclaration du déposant.)

La présente invention est relative à un catalyseur destiné à la synthèse des hydrocarbures, en partant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène. Elle vise plus particulièrement une nouvelle forme de catalyseur au fer, spécialement prévu pour être appliqué sous la forme fluidifiée dans le procédé « Synthol », suivant lequel on fait passer un courant ascendant d'oxyde de carbone et d'hydrogène à travers une masse turbulente d'un catalyseur finement divisé, dans des conditions de température bien déterminées.

L'invention a pour objet un procédé de transformation de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, en produits de poids moléculaire plus élevé, procédé qui consiste à mettre un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone, dans un rapport volumétrique d'environ 2,0 à 5,0 sous une température d'environ 288 à 371° C et sous une pression d'environ 7 à 42 kg par centimètre carré, en contact avec un catalyseur au fer finement divisé et fluidifié, maintenu dans un état turbulent dans la zone de réaction, en faisant passer ce courant gazeux de bas en haut à travers le catalyseur, ce dernier ayant été préparé par réduction de battitures ou d'écaïlle de laminoir ou de forge.

L'invention a d'autre part pour objet un procédé de fabrication d'un catalyseur convenant à la synthèse des hydrocarbures, en partant d'oxyde de carbone et d'hydrogène, suivant le procédé « Synthol », qui consiste à exposer à l'air des pièces de fer massif à une température supérieure au rouge, pour constituer ainsi à la surface de ces objets une pellicule d'oxyde de fer couramment appelée écaïlle de laminoir ou écaïlle de forge, à enlever cette pellicule d'oxyde de fer de la surface du fer métallique et à soumettre les écaïlles d'oxyde de fer obtenues, à l'action d'une atmosphère réductrice à une température assez

élevée pour les transformer à nouveau en fer métallique susceptible de servir de catalyseur dans le procédé synthol.

L'invention a enfin pour objet un catalyseur au fer, destiné à la conversion de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène en produits de masse moléculaire plus élevée sous des conditions de synthèse; ce catalyseur comprenant des particules de fer finement divisées en forme de plaquettes.

Dans le procédé dit « procédé synthol » qui utilise un catalyseur de fer fluidifié, on éprouve de grosses difficultés dues à la « défluidification » du catalyseur, entraînant une agglomération de celui-ci en masses ou agrégats qui, ou bien adhèrent aux parois intérieures de l'appareil de réaction, ou bien tombent au fond de celui-ci, ce qui permet aux gaz de réaction de passer à côté du catalyseur et de sortir de l'appareil sans avoir été complètement convertis, ou même d'en sortir sensiblement non-transformés. La cause de ce phénomène est mal connue; on pense qu'il résulte du dépôt sur le catalyseur de produits de réaction non-volatils, exerçant sur les particules un effet de liant.

Une autre difficulté rencontrée dans la conduite de la réaction du procédé « Synthol » qui utilise un catalyseur au fer fluidifié, consiste en le flocconnement; c'est-à-dire une carbonisation exagérée due à une mauvaise répartition des produits et conduisant à la formation de carbonés ou de produits fortement carbonés, ce qui a pour effet de désintégrer le catalyseur par un mécanisme mal connu et de provoquer l'entraînement du catalyseur hors de l'appareil de réaction, en même temps que les vapeurs et les gaz constituant les produits de la réaction. Ce flocconnement s'accompagne d'une réduction de la densité apparente de la masse du catalyseur fluidifié.

De nombreuses tentatives pour vaincre ces

difficultés ont été faites, par un choix et une préparation convenables du catalyseur au fer, qui est le plus souvent préparé par réduction de l'oxyde en présence d'hydrogène. Conformément à l'invention, on a découvert qu'il était possible de surmonter les inconvénients précités dans une grande mesure, en préparant le catalyseur à partir d'un oxyde de fer magnétique sous forme de lamelles, tel qu'il se forme à la surface du fer métallique dans les opérations de laminage à chaud, de forgeage ou d'étréage, par exemple dans la fabrication des tôles, tiges, tubes, rails et autres profilés. Cet oxyde se nomme souvent « écaille » ou « bafiture »; lorsqu'il est produit dans les trains de blooming, on l'appelle parfois écaille de blooming. Dans toutes ces opérations, le fer se présente en général sous la forme d'acier contenant d'une part de 0,1 à 1% de carbone et d'autre part des proportions variables d'autres éléments alliés; cette proportion est en général inférieure à 1%, par exemple du cobalt, du cuivre, du nickel, du manganèse, du vanadium, du chrome, du molybdène, du silicium, de l'aluminium et du titane, ainsi que des traces d'impuretés telles que le soufre et le phosphore. Dans le cas particulier du cobalt, cette proportion peut s'élever de 10 à 25%, si l'on désire obtenir un catalyseur au cobalt.

On fait passer le métal à travers un appareillage de laminage ou de façonnage approprié, à une température supérieure au rouge, par exemple entre 1.000 et 1.300° C. Dans ces conditions, la surface du métal s'oxyde et il se forme une couche ou une pellicule dense d'un oxyde dont la composition est essentiellement conforme à la formule Fe_3O_4 , mais en solution solide avec d'autres oxydes de fer, en proportions variables. L'épaisseur de la pellicule ou couche d'oxyde ou « écaille » varie en fonction de la température et de la durée d'exposition à l'air ou à l'oxygène, et est en général comprise entre 20 et 300 microns environ. On la sépare du métal pendant l'usinage à chaud ou à froid ou encore par martelage, laminage, raclage ou brossage, et elle se présente en général sous la forme de plaquettes denses.

Pour préparer, à partir de ces écailles d'oxyde, un catalyseur fluidifié pour le procédé Synthol, on commence par les broyer à une finesse égale ou supérieure à 100 mailles au centimètre; une analyse granulométrique typique étant la suivante :

20%, 40 à 100 mailles;
67%, 100 à 325 mailles;
13% passe à travers le tamis de 325 mailles.
Après broyage à la finesse voulue, on imprègne, de préférence, l'oxyde d'un sel de métal alcalin servant de promoteur; en général, une

proportion d'environ 0,5 à 2% par rapport à l'oxyde de métal alcalin est satisfaisante. On peut ajouter le promoteur sous la forme d'une solution, d'un carbonate, d'un nitrate ou autre sel approprié, par exemple K_2CO_3 , KF, $NaNO_3$, etc.

Après adjonction du promoteur, on réduit l'oxyde à température élevée, en présence d'hydrogène pour le convertir au moins partiellement en fer métallique. La température de la réduction peut varier dans une marge étendue, par exemple entre 315 et 538° C, la marge préférée étant de 371 à 427° C. Cette réduction exige en général de 48 à 72 heures environ à la température préférée; elle exige moins de temps si la température est plus élevée. On peut éventuellement ajouter le promoteur, après réduction ou bien réduire l'écaille avant broyage, mais ces modes opératoires sont moins satisfaisants. Dans le triage granulométrique du catalyseur, on peut mettre à profit ses propriétés magnétiques en faisant appel à un champ magnétique.

Après réduction, il est parfois utile de soumettre le catalyseur à un traitement stabilisateur à température élevée ou à un « frittage », par un bref chauffage en présence d'hydrogène, pendant deux à douze heures environ, à une température de 650 à 760° C. Ce traitement augmente la densité des particules les plus fines et le catalyseur résultant résiste un peu mieux à la désintégration que si on l'utilise directement après réduction. Cette opération peut néanmoins être omise.

Dans un exemple typique, on broie 45,4 kg d'écaille à une finesse traversant le tamis de 100 mailles, puis on les imprègne au moyen de 0,680 kg de K_2O sous la forme d'une solution aqueuse de carbonate de potassium. Après séchage, on réduit le catalyseur dans l'hydrogène à une température de 390° C environ, la pression d'hydrogène étant maintenue environ à 7 kg par centimètre carré. Ce lot de catalyseur ne subit aucun frittage supplémentaire. On évite de mettre le catalyseur en contact avec l'oxygène au cours des manutentions.

On charge 6,8 kg du catalyseur dans l'appareil de réaction synthol, qui fait partie d'un appareillage de laboratoire. Le diamètre intérieur du réacteur est de 5 cm et sa hauteur est de 6 m environ. On fait ensuite passer à travers l'appareil un mélange gazeux pendant 350 heures (essai 12); la composition du mélange est la suivante :

H_2 , 50% en volume;
 CO , 10% en volume;
 CO_2 , 17% en volume;
 N_2 , 23% en volume;
 CH_4 , 20% en volume.

La température dans l'appareil est maintenue

à 315° C environ au cours de l'essai, et la pression à 14 kg par centimètre carré. Au début de l'essai, la conversion de CO en hydrocarbures en CO₂, et en produits de poids moléculaire plus élevé est d'environ 63 %, mais augmente peu à peu pour atteindre 85 % à la fin de l'essai. Le débit d'introduction du gaz est de 500 l de gaz par heure et par kilogramme de catalyseur (VHW); débit calculé par rapport au volume de gaz dans les conditions normales de température et de pression. Le lit de catalyseur conserve une densité élevée pendant toute la durée de l'essai; elle est supérieure à 1,6 au début de l'essai et tombe à 0,48 après 400 heures. La perte en catalyseur, hors du récipient de réaction, par désintégration et par dispersion dans les gaz sortants, est très légère; elle est beaucoup plus faible que pour le catalyseur tel qu'on le préparait antérieurement en partant d'autres formes d'oxyde de fer.

On traite les gaz du produit de réaction de la manière usuelle par refroidissement et absorption, pour en extraire les produits utiles, et pour récupérer les hydrocarbures et autres produits (tels que les composés oxygénés, les alcools, les acides, les aldéhydes et les cétones).

Pendant l'opération expérimentale que l'on vient de décrire, aucune difficulté n'a été rencontrée par suite d'une défluidification du catalyseur, ce que l'on attribue à la structure des particules du catalyseur, en forme de plaquettes conservant leur structure lamellaire, même après broyage. Bien que l'oxyde formant les écailles ne soit pas un produit de fusion, sa solidité suggère l'idée que le mode de formation très particulier de cet oxyde ou écaille à la surface du métal, par couches progressives, constitue un facteur influant sur son comportement en tant que catalyseur. L'oxyde se forme à la surface du métal sous la pellicule d'oxyde déjà formée, ce mécanisme rappelant la croissance des téguments de certains végétaux. Ce procédé de formation de l'oxyde dont on tire le catalyseur, paraît conduire à la formation de couches successives communiquant au catalyseur broyé une structure lamellaire facilitant sa fluidification dans l'appareil de réac-

tion « Synthol ». L'examen microscopique de l'écaille broyée fait clairement apparaître cette structure lamellaire, le grand axe des lamelles étant en général égal à trois à dix fois l'épaisseur des lamelles.

Dans un autre exemple, on charge un catalyseur obtenu par broyage d'écailles de blooming jusqu'à une finesse égale ou supérieure à 100 mailles, et imprégnation de carbonate de potassium, dans un appareil de réaction ayant 20,3 cm de diamètre et 9,14 m de haut. Le poids du catalyseur chargé est de 97 kg, sa réduction étant réalisée dans l'appareil à 370-400° C environ et sous 3,50 kg par centimètre carré de pression d'hydrogène pendant 70 heures. L'analyse du catalyseur donne 97,1 % de fer total et 95,5 % de fer métallique, avec 0,38 % de K₂O.

L'analyse granulométrique est la suivante :

- Au-dessous de 100 mailles, 23 %;
- 100 à 140 mailles, 32,8 %;
- 140 à 200 mailles, 19,8 %;
- 200 à 325 mailles, 19,8 %;
- Au-dessus de 325 mailles, 4,6 %.

L'influence des variations de la température de synthèse a été étudiée en faisant fonctionner l'appareil de la manière suivante :

- 315° C pendant 4 jours;
- 327° C pendant 2 jours;
- 338° C pendant 4 jours;
- 349° C pendant 2 jours;
- 315° C pendant 5 jours;
- 305° C après 5 jours.

Tous les paramètres, autres que la température, ont été maintenus constants aux valeurs suivantes :

- Vitesse linéaire, 0,183 à 0,200 m/sec.;
- Pression absolue, 17,5 kg par centimètre carré;
- Rapport de recirculation des gaz, 1,7;
- Rapport H₂/CO dans les gaz frais, 2,6 à 1.

On règle la température du catalyseur en faisant varier la température de préchauffage des gaz introduits et en maintenant la température dans le chemisage de refroidissement de l'appareil de réaction, à une valeur sensiblement constante. Les résultats sont indiqués dans le tableau ci-dessous.

Influence de la température sur le catalyseur aux écailles de blooming.

Âge du catalyseur (heures).....	20	68	98	116	140	164	235	259	283	355	404	477	499
Température moyenne du catalyseur en °C....	—	315	—	—	327	—	338	—	349	—	315	—	305
Degré de conversion en % par rapport au CO dans l'ensemble des gaz introduits :	86,3	81,2	81,5	84,0	82,1	81,1	78,4	80,0	78,9	85,3	86,6	89,0	87,2
Pourcentage C par rapport à :													
CO ₂	5,9	4,2	5,2	7,0	7,8	7,9	9,3	7,8	9,2	11,7	9,3	8,9	10,6
Hydrocarbures en C ₁ et CO ₂	26,4	24,6	31,5	31,4	27,6	26,1	27,7	39,4	26,3	22,1	21,3	20,0	19,8
Hydrocarbures en C ₃ = et C ₄ =.....	21,4	16,9	20,4	18,8	19,9	19,6	20,8	13,4	18,0	20,1	21,4	22,6	21,4
Hydrocarbures en C ₅ et C ₆	4,1	5,9	5,4	4,9	5,6	5,7	3,5	2,9	3,2	3,5	4,5	3,6	4,3
Hydrocarbures en C ₇ et sup.....	35,5	41,5	32,0	31,1	32,2	33,3	31,2	29,1	34,8	31,4	32,8	32,4	31,8
Composés oxygénés.....	6,6	6,8	5,6	6,7	6,9	7,2	7,5	7,7	8,5	11,2	10,6	12,6	12,1
Vitesse de la chute de densité, au gr par dm ³ par heure.....	—	0,64	—	—	4,48	—	0,0	—	0,0	—	1,12	—	—
Dépôt de carbone en kg par 100 Fc par heure.....	—	0,03	—	—	0,09	—	0,05	—	0,01	—	0,03	—	—
Fines produites Δ % de — 325 mailles par heure.....	—	0,12	—	—	0,08	—	0,36	—	0,08	—	0,05	—	—

Comme l'indique le tableau, une élévation de température de 315 à 349° C au cours des 300 premières heures n'a aucune influence appréciable sur le degré de conversion du CO, ni sur la vitesse de diminution de la densité du catalyseur, ni sur la vitesse de dépôt du carbone, non plus que sur la vitesse de production des fines dans le catalyseur. Les rendements moyens cumulés d'huiles en C_3+ et en composés oxygénés pour chaque température montrent un léger déclin de 67,4 à 65,5 %.

La conduite ultérieure de l'appareil à 315 et à 305° C montre que le catalyseur devient plus actif, en ce qui concerne la conversion du CO, qu'au début de l'essai. La sélectivité vis-à-vis des huiles est plus faible à 315° C que pendant la phase d'opération du début à 315° C, mais le fonctionnement à 305° C assure une augmentation de la sélectivité vis-à-vis des huiles, qui passent de 56,9 à 58,5 %.

Le rendement en composés oxygénés continue à augmenter aux basses températures, ce qui indique que le rendement en ces matières est fonction des modifications du catalyseur avec le temps ou de son vieillissement. Par contre, le rendement en huiles C_3+ paraît être une fonction à la fois de l'âge du catalyseur et de la température, ce rendement étant meilleur aux basses températures et avec un catalyseur frais.

On a prélevé des échantillons de gaz sortant de l'appareil de réaction avant et après leur passage à travers des filtres disposés au sommet de cet appareil pour éviter l'échappement du catalyseur. L'analyse de ces échantillons montre que 4,4 à 6,6 % de la conversion en CO se produit au passage de ces filtres.

Après un fonctionnement prolongé de l'appareil de réaction l'activité du catalyseur diminue et on peut alors ajouter directement dans l'appareil un promoteur supplémentaire, par exemple du K_2CO_3 ou autre composé de métal alcalin, de préférence sous forme pulvérisée et sans interrompre l'opération. Lors d'une telle régénération, il est en général indiqué d'ajouter le promoteur à intervalles déterminés et par fraction de 0,1 à 0,5 % suivant les indications de la pratique.

RÉSUMÉ.

La présente invention est relative à un procédé de transformation de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène en produits de poids moléculaire plus élevé, à un procédé de préparation d'un catalyseur approprié, utilisable dans cette conversion, et enfin au catalyseur ainsi préparé, et elle se caractérise par les points suivants :

1° Un procédé de conversion d'oxyde de carbone et d'hydrogène en produits de poids molé-

culaire plus élevé, consiste à mettre un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone à température élevée et pression, en contact avec un catalyseur au fer finement divisé et fluidifié, constitué par des particules en forme de lamelles ou de plaquettes, et obtenu par réduction à température élevée de l'écaïlle d'oxyde de fer qui forme une pellicule sur la surface du fer métallique exposé à l'air à une température supérieure au rouge;

2° L'hydrogène et l'oxyde de fer sont présents dans le mélange en un rapport volumétrique d'environ 2 à 5 et la température du contact est d'environ 260 à 370° C;

3° Le mélange gazeux est mis en contact avec le catalyseur sous une pression d'environ 7 à 42 kg par centimètre carré;

4° Le catalyseur est préparé par réduction d'écaïlles de laminoir ou de forge;

5° Le catalyseur est activé au moyen de 0,5 à 2 % environ d'un composé de métal alcalin;

6° Le catalyseur est soumis à une agglomération par frittage en présence d'hydrogène à une température de 650 à 760° C environ, avant d'être mis en contact avec le mélange gazeux d'hydrogène et d'oxyde de carbone;

7° Un procédé de préparation d'un catalyseur convenant à la synthèse des hydrocarbures à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène par le procédé « Synthol », consiste à exposer à l'air des objets en fer massif à une température supérieure au rouge, pour former ainsi à leur surface une pellicule d'oxyde de fer semblable à l'écaïlle de forge ou de laminage; à enlever cette pellicule d'oxyde de fer de la surface de fer métallique, et à soumettre les plaquettes d'oxyde de fer, ainsi obtenues à l'action d'une atmosphère réductrice à température élevée, de manière à les convertir dans une mesure notable en fer métallique pouvant servir de catalyseur dans le procédé « Synthol »;

8° On imprègne l'écaïlle au moyen d'un promoteur constitué par un composé de métal alcalin en proportion de 0,5 à 2 % environ;

9° Le procédé consiste à broyer l'écaïlle jusqu'à une finesse égale ou supérieure à 100 mailles, et à mettre l'écaïlle broyée en contact avec un gaz réducteur à haute température, de manière à réduire une fraction notable de l'écaïlle en paillettes de fer métallique;

10° Un catalyseur au fer pour la conversion d'oxyde de carbone et d'hydrogène en produits de poids moléculaire plus élevé par synthèse, catalyseur constitué par des particules de fer finement divisées en forme de plaquettes;

11° Un catalyseur au fer finement divisé, préparé par broyage de particules d'oxyde de fer en forme de plaquettes pour produire des particules finement divisées dont l'épaisseur est comprise

entre 10 et 30% de leur plus grande dimension;

12° Un catalyseur préparé par réduction d'oxyde de fer, obtenu par exposition à l'oxygène de fer métallique à une température supérieure

au rouge, jusqu'à ce qu'une pellicule de cet oxyde se forme à la surface de ce fer;

13° Le catalyseur est activé au moyen d'un métal alcalin en proportion inférieure à 2%.

Société dite : STANOLIND OIL AND GAS COMPANY.

Par procuration :

D.-A. CASALONGA.