

2158

Traitement de catalyseurs.

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



Demandé le 27 décembre 1948, à 14^h 34^m, à Paris.
Délivré le 22 novembre 1950. — Publié le 11 avril 1951.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 29 avril 1948, au nom de M. William J. MATTOX. — Déclaration du déposant.)

La présente invention est relative à des perfectionnements dans la réduction des oxydes de carbone en présence d'un catalyseur pulvérulent du type fer, maintenu sous forme d'un lit fluidifié dans la zone de réaction. En particulier, l'invention est relative au conditionnement préalable du catalyseur avant son utilisation réelle dans la réduction des oxydes de carbone pour faire des hydrocarbures et des hydrocarbures oxygénés, le but de ce conditionnement préalable du catalyseur étant de rendre ce dernier très actif et sélectif pour la formation de composés désirés, en même temps qu'il résiste à la fragmentation ou la désagrégation physique pendant la réaction de synthèse.

Jusqu'ici, antérieurement à la présente invention, on savait que le fer, en particulier du fer contenant de petites quantités de certains composés alcalins, tels que le fluorure de potassium, le carbonate de potassium, l'acétate de potassium ou de sodium et quantités d'autres, constitue un catalyseur actif dans la synthèse des hydrocarbures et des hydrocarbures oxydés à partir d'un gaz de synthèse contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène. Il est également dit, dans la littérature, que l'on peut effectuer ce type d'opérations en utilisant la technique dite du catalyseur fluidifié, procédé dans lequel le catalyseur, sous forme pulvérulente, est mis en suspension dans les réactifs gazeux, dans une zone de réaction, pour former une suspension dense, turbulente, en ébullition, du catalyseur dans cette matière gazeuse.

Toutefois, les recherches ont montré que lorsque l'on conduit la synthèse des hydrocarbures en présence d'un catalyseur du type fer, ce catalyseur est souillé par des dépôts carbonés à mesure que la synthèse s'effectue et il arrive un moment où le catalyseur tend à subir une fragmentation ou une désagrégation physique dans

une mesure telle qu'il se forme une proportion anormalement grande de fines (de dimension de 0 à 20 microns). Lorsque la masse ou lit fluidifié de catalyseur contient une grande quantité de fines, il devient difficile, sinon impossible, de maintenir le catalyseur pulvérulent dans un état bien fluidifié. Un attribut de l'opération ordinaire au catalyseur fluidifié est que l'on peut séparer, dans l'appareil de réaction, la masse principale du catalyseur des réactifs gazeux. Toutefois, lorsque le catalyseur contient une quantité excessive de fines, cette opération n'est plus possible ou, au mieux, est difficile. Par suite, il est évidemment à souhaiter d'empêcher la fragmentation du catalyseur puisque les fines ainsi produites tendent à sortir de l'appareil de réaction avec les produits gazeux, plutôt que de rester dans cet appareil. De plus, la présence de fines en quantités excessives dans le lit fluidifié de catalyseur nuit à l'uniformité du mélange du catalyseur, laquelle est un avantage caractéristique d'un lit bien fluidifié. Du fait de ce mauvais mélange du catalyseur, il est difficile, sinon impossible, de maintenir une température sensiblement uniforme dans le lit de catalyseur et il y a tendance à formation de « points chauds » localisés dans le lit de catalyseur et la fluidification n'est pas par ailleurs satisfaisante.

Dans la mise en œuvre de l'invention, le catalyseur du type fer est préalablement carburé. Dans cette opération, une partie sensible du fer est probablement convertie en carbure de fer et du carbone libre ou de la matière carbonée se dépose sur le catalyseur, ce qui provoque la formation de fines à partir des parties les plus faibles du catalyseur, fines que l'on sépare ensuite des parties plus grosses, lesquelles conviennent très bien pour servir dans la réaction à lit fluidifié de synthèse des hydrocarbures.

D'autres avantages et particularités de l'in

vention ressortiront de la description plus détaillée ci-dessus.

En quelques mois, la présente invention consiste essentiellement à traiter les particules de catalyseur du type fer, pendant qu'elles sont à l'état fluidifié, par de l'oxyde de carbone ou un gaz en contenant, la dimension des particules de catalyseur soumises à ce traitement étant un peu plus grande que celle utilisée dans la synthèse des hydrocarbures. On peut ou non soumettre le catalyseur à une réduction préliminaire par l'hydrogène quoiqu'il soit, en général, préférable de carburer le catalyseur pendant qu'il est sous forme réduite. C'est-à-dire qu'avant le traitement par le gaz contenant de l'oxyde de carbone, le catalyseur, qui peut être sous forme d'un oxyde du fer, tel que Fe^2O^3 , Fe^3O^4 , etc., est, de préférence, traité par un gaz contenant de l'hydrogène de manière à réduire la teneur en oxygène à moins d'environ 10 % d'oxygène, en poids.

Les températures convenant pour le traitement par le gaz contenant de l'oxyde de carbone, selon la présente invention, sont comprises entre environ 260 et 480° C, mais, de préférence, entre environ 315 et 400° C. Pendant cette carburation préalable du catalyseur, on maintient dans la zone de traitement une pression comprise entre la pression atmosphérique et 28 kg/cm². S'il y a de l'hydrogène dans le gaz contenant de l'oxyde de carbone, le rapport H^2/CO peut varier de 1/1 à 50/1, quoique des rapports dépassant environ 2/1 soient en général préférables. Dans ces conditions, la carburation du catalyseur se fait par formation de carbone libre, ce qui fait que les particules de catalyseur subissent une petite dilatation réglée. Cette carburation réglée, en combinaison avec la turbulence maintenue dans le lit fluidifié, est suffisante pour provoquer une attrition d'une partie sensible des plus faibles particules de catalyseur de sorte que les fines résultantes n'ayant pas de propriétés de fluidification satisfaisantes peuvent se séparer facilement du reste du catalyseur qui est caractérisé par une résistance favorable à une nouvelle désagrégation des particules, par une grande activité et par une bonne sélectivité vis-à-vis des composés désirables.

Après le traitement du catalyseur au fer par le gaz contenant l'oxyde de carbone, on sépare les grandes particules des fines par tous moyens appropriés, par exemple par tamisage ou par élutriation. De cette façon, la partie du catalyseur, qui a été désagrégée physiquement en donnant des particules de dimension ne convenant pas dans l'opération fluidifiée, est retirée du lit et les particules plus grandes que l'on peut

utiliser de façon satisfaisante comme lit fluidifié dans la zone de réaction de synthèse des hydrocarbures sont conservées. On a constaté que cette dernière partie du catalyseur est très résistante à une nouvelle fragmentation ou désagrégation physique en particules de dimension trop faible pour être convenablement fluidifiées.

Sur le dessin annexé, on a représenté graphiquement l'effet du traitement préalable d'un catalyseur pulvérulent du type fer par un gaz contenant de l'oxyde de carbone, en ce qui concerne la résistance du catalyseur du type fer ainsi traité à la fragmentation et à la désagrégation physique lorsqu'il est soumis à des conditions dures de synthèse des hydrocarbures.

Dans ce graphique, le catalyseur préalablement traité était un catalyseur au fer, couramment utilisé dans la synthèse de l'ammoniaque à partir de ses éléments, c'est-à-dire une magnétite activée fondue, qui a été broyée à la dimension de particules fluidifiables, ayant à l'analyse 28 % compris entre 0 et 20 microns, 42 % entre 20 et 80 microns et 30 % à plus de 80 microns. On a soumis ce catalyseur, sous forme d'une masse fluidifiée, à l'action d'un gaz contenant 1,2 mols d'hydrogène par mol d'oxyde de carbone pendant une période totale d'environ quatre-vingt-douze heures, à une température comprise entre 300 et 345° C tout en maintenant la zone de traitement sous une pression d'environ 1 atmosphère. On remarquera, d'après le graphique, que pendant environ les vingt premières heures de ce traitement, le taux de fragmentation du catalyseur était élevé, en diminuant d'un taux d'environ 92 grammes de matière entre 0 et 20 microns formée par 100 grammes de matière de plus de 20 microns par cent heures, à la dixième heure, à un taux d'environ 48 grammes de matière entre 0 et 20 microns formée par 100 grammes de matière de plus de 20 microns par cent heures, à la vingtième heure. En commençant à environ la vingtième heure du traitement, le taux de fragmentation ou de désagrégation physique s'uniformisait de sorte que, d'environ la quarantième à la quatre-vingt-seizième heure, il ne se produisait que très peu de fragmentation.

Pour mieux expliquer l'invention, on a indiqué dans le tableau ci-dessous les conditions suivant lesquelles a été traité le catalyseur de synthèse de l'ammoniaque et la durée de chaque période de traitement en heures, ainsi que la température utilisée pendant les trois périodes opératoires mentionnées. Le tableau contient également une analyse par le procédé Roller qui donne la répartition de la dimension des particules du catalyseur au commencement et à la fin de chaque période. Le tableau donne égale-

ment les pourcentages de carbone et d'oxygène sur le catalyseur au commencement et à la fin de chaque période. Au bas du tableau, on a porté le taux de désagrégation du catalyseur. On remarquera que pendant la troisième période, le taux de désagrégation a été très faible, et n'était que 4 grammes de matière entre 0 et 20 microns formée par 100 grammes de matière de plus de 20 microns par cent heures, au lieu de 92 grammes pour la première période.

Traitement préalable d'un catalyseur de synthèse d'hydrocarbures par du gaz contenant du CO.

Catalyseur : Synthèse d'ammoniac.
Pression : Atmosphérique.
Gaz amené : Gaz de synthèse 1,2/1 H²/CO.

Période n°.....	1	2	3
Heures de marche.....	0-20,5	20,5-62	62-119,5
Durée de la période (heures).....	20,5	41,5	57,5
Température (°C).....	315°	300°	315°
Analyse du catalyseur : commencement de la période. Roller, (poids p. 100).			
0 à 20 microns.....	27,8	39,0	34,7
20 à 40 microns.....	20,5	19,9	23,7
40 à 80 microns.....	21,8	19,3	24,0
> 80 microns.....	29,9	21,9	17,6
Carbone (poids p. 100).....	0,9	7,5	14,3
Oxygène (poids p. 100).....	24,5	17,8	18,6
Fin de la période. Roller, (poids p. 100).			
0 à 20 microns.....	39,0	42,2	34,3
20 à 40 microns.....	19,9	21,1	20,4
40 à 80 microns.....	19,2	21,1	12,8
> 80 microns.....	21,9	15,6	32,5
Carbone (poids p. 100).....	7,5	15,6	10,0
Oxygène (poids p. 100).....	17,8	17,9	18,6
Désagrégation. gr. de matière de 0 à 20 microns de 100 gr. de matière de plus de 20 microns en 100 heures.			
	92	13	4

On peut utiliser avec succès des catalyseurs du type fer préalablement traités dans la réaction de synthèse des hydrocarbures effectuée dans les conditions de fonctionnement habituelles, à savoir à une température de 285 à 400° C, à une pression totale dans la zone de réaction d'environ 17,5 à 42 kg/cm² ou plus, des vitesses d'alimentation d'environ 20 à 80 volumes (mesurés dans les conditions normales de température et de pression) de matière fraîche par kilogramme de fer dans l'appareil de réaction, par heure, et avec du catalyseur à base de fer pouvant provenir de nombreuses sources, tel que l'on en obtient par grillage et

réduction subséquente de pyrites, par réduction de différents oxydes de fer servant de pigments ou autres oxydes analogues de sources connues.

Les personnes du métier pourront trouver de nombreuses variantes de l'invention, rentrant dans le cadre de celle-ci.

RÉSUMÉ.

Procédé de conditionnement préalable de catalyseur au fer sous forme pulvérulente, convenant pour se fluidifier dans l'opération de synthèse des hydrocarbures, procédé caractérisé par les points suivants, séparément ou en combinaisons :

1° On soumet ce catalyseur pulvérulent du type fer, pendant qu'il est maintenu dans un lit fluidifié, à l'action d'un gaz contenant CO, à des températures élevées, pendant un temps assez long, ce qui fait qu'une proportion sensible du fer est convertie en carbure de fer et que le catalyseur est soumis à une fragmentation au moins partielle l'amenant à des dimensions trop faibles pour s'adapter de façon satisfaisante à la fluidification, après quoi on sépare une partie des fines et on récupère, pour servir dans l'opération de synthèse des hydrocarbures, la partie convenant pour la fluidification ;

2° Le catalyseur est soumis à une réduction de manière à convertir la plus grande partie de l'oxyde de fer en fer métallique avant l'opération de conditionnement préalable ;

3° La carburation et/ou la carbonisation s'effectuent à une température comprise environ entre 260 et 480° C, à des pressions allant de la pression atmosphérique à environ 28 kg/cm² et pendant des périodes d'environ cinq heures à environ cent heures avec des gaz contenant de l'oxyde de carbone ;

4° Le gaz contenant de l'oxyde de carbone est un mélange H² + CO dont le rapport H²/CO est d'environ 1/1 à environ 50/1 ;

5° La dimension moyenne des particules de catalyseur traité est plus grande que celle à utiliser dans la synthèse des hydrocarbures ;

6° Le catalyseur récupéré pour servir dans la synthèse des hydrocarbures contient moins qu'environ 20 % de matière de 0 à 20 microns.

Société dite :

STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Par procuration :

SIMONNOT, BENDY, BLUNDELL et POIT.

Standard Oil Development Company

