

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : **2 571 981**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **84 16172**

⑤① Int Cl^a : B 01 J 23/76; C 07 C 1/04, 11/02.

①② **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②② Date de dépôt : 23 octobre 1984.

③⑦ Priorité :

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 17 du 25 avril 1986.

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦① Demandeur(s) : *Société anonyme dite : SOCIÉTÉ NA-
TIONALE ELF-AQUITAINE (PRODUCTION).* — FR.

⑦② Inventeur(s) : Joël Barrault, Alain Guilleminot, Christian
Forquy et Jean-Claude Mendelsohn.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Armand Kohn.

⑤④ Système catalytique pour la production d'hydrocarbures riches en oléfines légères à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène.

⑤⑦ Système catalytique pour la production d'hydrocarbures à partir d'un mélange gazeux de CO et H₂, comprenant un ou plusieurs métaux de transition associés à au moins un oxyde, le ou les oxydes étant choisis parmi ceux des métaux de terres rares.

FR 2 571 981 - A1

L'invention se rapporte à la production d'hydrocarbures par passage du gaz de synthèse, c'est-à-dire de CO et H₂, à chaud sur un catalyseur à base d'un ou de plusieurs métaux de transition. Elle vise, plus particulièrement, un nouveau système catalytique, renfermant de tels métaux et permettant de réaliser le procédé de conversion de CO + H₂ en des hydrocarbures contenant beaucoup d'oléfines en C₂ à C₄.

La synthèse d'hydrocarbures à partir de mélanges de CO avec H₂, ou synthèse FISCHER-TROPSCH, est pratiquée depuis plus de 60 ans, et a donné lieu à de nombreuses variantes, surtout en ce qui concerne la composition des catalyseurs utilisés. Néanmoins, il reste toujours des progrès et des modifications à réaliser, afin de satisfaire des besoins industriels, qui - du reste - peuvent varier avec le temps et selon les régions. Une des questions, qui se posent à l'heure actuelle, est l'obtention de gaz aussi riches que possible en les oléfines de C₂ à C₄ ; on connaît en effet l'intérêt que présentent actuellement l'éthylène, le propylène et le butylène, si utiles tant pour la production de polymères que pour de nombreuses synthèses de composés organiques.

Or, il apparaît que l'obtention, par le procédé Fischer-Tropsch, de gaz d'hydrocarbures contenant plus qu'environ 20% d'oléfines légères n'est guère facile. En effet, sur des catalyseurs classiques, comme Ni ou Co, supportés par de l'alumine ou de la silice, à 250°C sous la pression atmosphérique, on n'atteint généralement qu'environ 7 à 17% de ces oléfines dans le mélange obtenu, et il se forme plus de 50% de méthane, constituant bien moins intéressant.

Au cours de la dernière décennie, des efforts, tentés en vue de la solution de ce problème, ont permis d'atteindre environ 50% d'oléfines en C₂ à C₄ au moyen de catalyseurs spéciaux tels que Mn + Fe, mais au prix de températures et pressions relativement élevées.

La présente invention apporte l'avantage de permettre la conversion de mélanges $\text{CO} + \text{H}_2$ en hydrocarbures, principalement de C_2 à C_4 avec une forte proportion d'oléfinés dans cette marge, la réaction pouvant être réalisée à
5 une température modérée, sous faible pression, généralement voisine de la pression atmosphérique. Un autre avantage imprévu de l'invention réside en la formation de quantités de CO_2 bien moindres que dans la technique connue ; en effet, la sélectivité en CO_2 est - avec le système catalytique sui-
10 vant l'invention - limité le plus souvent à environ 10 à 20%, alors qu'elle atteint généralement jusqu'à 40 à 50% dans les anciens procédés. Ce facteur est important, notamment pour la stabilité du catalyseur, parce qu'au moins une partie du CO_2 peut provenir de la réaction $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$ qui consomme
15 du CO aux dépens des hydrocarbures et laisse un dépôt de carbone à la surface du catalyseur, provoquant ainsi le vieillissement de ce dernier.

Le système catalytique suivant l'invention, constitué par un ou plusieurs métaux de transition associé à au
20 moins un oxyde, est caractérisé en ce que le ou les oxydes sont choisis parmi ceux des métaux de terres rares. Ainsi, le nouveau catalyseur suivant l'invention comprend-il un ou plusieurs des métaux de transition associés à un oxyde de terre rare : plus particulièrement conviennent les métaux
25 des numéros atomiques 21 à 30 dans la Classification Périodique des éléments avec des oxydes de la série des lanthanides, soit numéros atomiques 57 à 71.

Au point de vue de l'accessibilité les systèmes fort pratiques comprennent du Fe, Ni ou/et Co, c'est-à-dire
30 métaux du groupe VIII de la Classification, avec des oxydes de La, Ce ou/et Pr.

L'association de l'oxyde de terre rare avec le métal peut être réalisée par l'adjonction du métal à l'oxyde employé comme support de ce métal. Elle peut également avoir
35 lieu par l'adjonction de la terre rare au métal de transi-

tion, l'ensemble étant fixé sur un support classique, par exemple charbon actif, alumine, silice, divers silicates d'alumine, oxyde de titane ou autre, présentant de préférence une surface spécifique aussi grande que possible.

5 Les différents modes d'incorporation des éléments actifs d'un catalyseur à un support étant connus dans l'art, il n'y a pas lieu de les décrire ici. Tous ces modes sont applicables au système suivant l'invention.

Lorsque le nouveau système catalytique est constitué par un ou plusieurs oxydes de terres rares supportant le ou les métaux de transition, la teneur pondérale de ceux-ci, dans l'ensemble, peut varier entre 0,01 et 30%, et de préférence entre 0,5 et 15%. Ainsi, par exemple, un excellent catalyseur est formé par l'incorporation de 1 à 12% en poids de Fe, Ni ou/et Co à de l'oxyde de lanthane ou/et de l'oxyde de cérium.

Dans le cas où le métal et l'oxyde sont déposés conjointement sur un support classique, en particulier sur du carbone à grande surface spécifique, la teneur en métal peut être d'environ 0,01 à 30% en poids du total, ou mieux de 0,5 à 15% ; la proportion d'oxyde de terre rare est alors de 0,01 à 30% de l'ensemble, et de préférence de 0,1 à 10% en poids. Des exemples de tels systèmes catalytiques sont constitués par du charbon actif de surface spécifique de l'ordre de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ renfermant 1 à 12% pondéraux de Fe, Ni ou/et Co, ainsi que 0,5 à 8% d'oxyde de La ou/et de Ce.

L'état physique du catalyseur influe sur les propriétés de celui-ci ; il dépend du traitement thermique ou/et de la réduction appliqués au système après l'incorporation du métal, généralement sous la forme d'un sel en solution, au support choisi. Le catalyseur suivant l'invention peut donc être soumis à une calcination préalable, de préférence à une température de 200° à 500°C . Il est avantageusement réduit à l'hydrogène, avant l'emploi, entre 200° et 500°C .

En ce qui concerne la réaction elle-même, de conversion des mélanges $\text{CO} + \text{H}_2$ en hydrocarbures, elle est réalisée à la manière connue en soi, c'est-à-dire dans des conditions normales de la synthèse Fischer-Tropsch. Notamment, peut-elle être conduite à des températures de 100° à 500°C et surtout entre 200° et 400°C. Comme signalé plus haut, un avantage du système catalytique suivant l'invention réside dans la possibilité d'obtention de gaz riches en oléfines $\text{C}_2\text{-C}_4$, à des températures modérées, en particulier 230° à 330°C.

Comme dans la technique connue, on peut opérer sous des pressions très variables, à savoir entre 1 et 1000 bars, et surtout sous 1 à 30 bars. Mais là également, un avantage de l'invention permet d'opérer à la pression atmosphérique ou peu élevée.

Dans la forme d'exécution de l'invention où un ou plusieurs oxydes d'éléments de terres rares servent de support au métal de transition, il est bon que la surface spécifique des oxydes soit élevée, mais il suffit qu'elle soit de 1 à 20 m^2/g (BET). Par contre, si un support classique est employé pour la fixation du métal de transition et de l'oxyde de terre rare, en particulier le charbon actif, il faut une plus grande surface spécifique, notamment de 20 à 1500 m^2/g , de préférence 500 à 1300 m^2/g .

L'invention est illustrée par les exemples non limitatifs qui suivent.

EXEMPLES 1 à 6

Six catalyseurs à base de nickel, supporté par différents oxydes, sont préparés par imprégnation de l'oxyde avec une solution aqueuse de nitrate de Ni. L'oxyde, ainsi imprégné, est séché à l'air et à l'étuve durant 12 h à 120°C. Il est ensuite réduit in situ par de l'hydrogène pendant 10 heures à 300°C, sauf pour l'exemple 3 où cette réduction est opérée à 400°C.

On fait alors passer un mélange équimoléculaire de $\text{H}_2 + \text{CO}$

sur le catalyseur à 250°C (sauf 270° dans l'exemple 6) sous une pression de 1,013 bar, à une vitesse volumétrique, horaire, V.V.H., de 1000 h⁻¹.

Les résultats obtenus sont rapportés au Tableau I ci-après,

5 dans lequel on indique :

les % pondéraux de Ni dans chaque catalyseur ;

la nature du support ;

l'activité du catalyseur en mol. CO transformés par heure, par gramme de Ni ;

10 l'analyse des hydrocarbures formés ;

le taux de formation du CO₂.

TABLEAU I

EXEMPLES n°	1	2	3*	4	5	6**
15 % Ni	3	12	12	1,7	5	11
Oxyde support	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	CeO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Sa surface S _{BET} m ² /g	10	10	10	40	10	10
20 Activité (x 10 ²)	4,7	2	1,5	1,7	5,9	3,4
Gaz (hors CO ₂) % C ₁	31	27	25	46	53	58
% C ₂ -C ₄	59	58	67	54	40	35
% C ₅ ⁺	10	15	8	0	7	7
% Oléfines dans 25 C ₂ -C ₄	51	70	65	70	19	22
% Oléfines C ₂ -C ₄ dans le total d'hydrocarbures	30	40,6	44,0	37,8	7,6	7,7
CO ₂ /(CO ₂ +H ₂ O)	0,12	0,18	0,14	0,36	-	-

30

* - réduction à 400°C contre 300°C dans les autres exemples

** - réaction à 270°C contre 250°C dans les autres exemples.

On peut constater que les opérations suivant l'invention, soit exemples 1 à 4, ont fourni un gaz beaucoup plus riche

35 en oléfines C₂ - C₄ (30 à 44%) que la technique antérieure

des exemples 5 et 6 (maximum 7,7%), malgré la température très modérée et la pression atmosphérique. L'essai avec un support de CeO_2 - exemple 4 - est également intéressant en ce qu'il n'a pas donné du tout d'hydrocarbures à plus de 4 atomes de carbone.

EXEMPLES 7 à 11

Des essais similaires à ceux des exemples 1 à 6 ont été effectués, mais avec du nitrate de cobalt à la place de celui de nickel. L'activité est donc exprimée en moles CO converti par gramme de Co par heure.

Les résultats sont réunis au Tableau II.

(Les supports ont une surface spécifique de 10 g/m^2 BET).

TABLEAU II

Exemples n°	7	8	9	10	11
15 % Co	10	10	10	10	10
Oxyde de support	La_2O_3	La_2O_3	CeO_2	SiO_2	SiO_2
Température de la réduction	250°	400°	250°	250°	400°
Activité ($\times 10^2$)	0,7	0,1	1,1	3,5	7,0
20 Gaz (hors CO_2)					
% C_1	44	55	23	60	62
$\text{C}_2\text{-C}_4$	48	45	53	34	35
C_5^+	8	traces	24	6	3
Oléfines dans $\text{C}_2\text{-C}_4$	73	84	70	50	39
25 Oléfines dans le total d'hydrocarbures	35	37,8	37,2	17	13,7
$\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O})$	0,23	0,43	0,23	-	-

De même qu'avec le nickel, on trouve, pour le cobalt supporté par des oxydes de La ou de Ce, (exemples 7 à 9) des proportions d'oléfines en $\text{C}_2\text{-C}_4$ beaucoup plus élevées que dans le cas de la silice (exemples 10,11).

EXEMPLES 12 à 14

Les exemples 12 et 13 illustrent la seconde forme d'exécution de l'invention, dans laquelle le métal de transition, conjointement avec un oxyde de terre rare, est in-

corporé à un support classique. Le métal est ici le Co, les terres rares La ou Ce, et le support de charbon activé, connu sous la dénomination d'Acticarbone, présentant une surface spécifique d'environ $1200 \text{ m}^2/\text{g}$. L'exemple 14, comparatif, porte sur le même Acticarbone supportant du cobalt, sans terre rare.

Le mode opératoire (réaction à 250°C) est le même que dans les exemples précédents : le support est imprégné d'un sel de Co et d'un sel de La ou Ce; Les résultats sont réunis au Tableau III.

TABLEAU III

EXEMPLES	12	13	14
% Co	10	10	10
15 % de terre rare	4 Ce	4 La	-
Activité (pour Co) ($\times 10^2$)	1,8	3,7	0,3
Gaz (hors CO_2)			
% C_1	47	46	96
$\text{C}_2\text{-C}_4$	38	38	4
20 C_5^+	15	16	-
% oléfines dans $\text{C}_2\text{-C}_4$	80	71	0
% oléfines dans le total d'hydrocarbures	30,4	27	0
$\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O})$	0,14	0,11	0,10

25

L'influence des terres rares est remarquable dans les exemples 12 et 13 comparés au 14. La et Ce, à raison de 1 atome pour 6 atomes de Co, suffisent à produire environ 30% d'oléfines légères, alors que sans ces éléments, il n'y a pas d'oléfines du tout.

30

On constate également que l'activité est fortement augmentée par la présence de la terre rare.

Revendications

1. Système catalytique pour la production d'hydrocarbures à partir d'un mélange gazeux de CO et H₂, comprenant un ou plusieurs métaux de transition associés à au moins un oxyde, caractérisé en ce que le ou les oxydes sont choisis
5 parmi ceux des métaux de terres rares.
2. Système catalytique suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le métal de transition a un numéro atomique de 21 à 30 et l'oxyde est celui d'un lanthanide de numéro atomique 57 à 71.
- 10 3. Système suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le métal est Fe, Ni ou/et Co et l'oxyde est celui de La, Ce ou/et Pr.
4. Système suivant une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'oxyde de métal de terre rare sert de
15 support au métal de transition dont la teneur est de 0,01 à 30% en poids.
5. Système suivant une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le métal de transition et la terre rare sont incorporés conjointement à un support classique, en
20 particulier à du charbon actif, de la silice, de l'alumine, des silicates d'alumine ou/et de l'oxyde de titane.
6. Système suivant la revendication 5, caractérisé en ce qu'il contient en même temps, en poids, 0,01 à 30% de métal de transition et 0,01 à 30% d'oxyde de terres rares.
- 25 7. Système suivant la revendication 6, caractérisé en ce que la teneur en métal de transition étant de 0,5 à 15%, celle d'oxyde de terre rare est de 0,1 à 10%.
8. Système suivant la revendication 7, caractérisé en ce qu'il renferme 1 à 12% de Fe, Ni ou/et Co conjointement
30 avec 0,5 à 8% d'oxyde de La ou/et de Ce.
9. Procédé de conversion d'un mélange de CO avec H₂ en hydrocarbures, par passage sur un catalyseur à base d'un ou de plusieurs métaux de transition, à une température de 100° à 500°C sous 1 à 1000 bars de pression, caractérisé en

ce que le catalyseur est constitué par le système suivant
une des revendications 1 à 8.

10. Application du procédé suivant la revendication 9 à
la production d'hydrocarbures à forte teneur en oléfines de
5 2 à 4 atomes de carbone.