

## BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 729.357

## Procédé de préparation d'une matière catalytique.

2742

MURRAY RANEY résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 7 janvier 1932, à 15<sup>h</sup> 55<sup>m</sup>, à Paris.  
 Délivré le 26 avril 1932. — Publié le 23 juillet 1932.

La présente invention a trait à un procédé pour préparer une matière catalytique d'un genre tel qu'elle peut être appliquée à l'hydrogénation des huiles, corps gras, cires, etc. et à d'autres réactions catalytiques.

Un des buts de l'invention est de produire une matière catalytique par la combinaison, sous forme d'un alliage, de proportions diverses d'une matière catalytique et d'une ou plusieurs autres matières. Elle a en outre pour objet la production de matières possédant de très bonnes propriétés catalytiques par un procédé de traitement perfectionné d'un alliage de ce genre.

A cet effet, l'invention envisage la préparation de l'alliage d'une matière catalytique et d'une ou plusieurs autres matières et le traitement de cet alliage par un gaz tel que l'hydrogène dans des conditions convenables de température, de pression et d'humidité du gaz (ou d'humidification de l'alliage en poudre après le traitement par le gaz), d'une manière propre à produire une matière catalytique active.

Elle envisage en outre le traitement de l'alliage par une solution de carbonate de sodium en vue de la production d'une matière catalytique.

Suivant une autre caractéristique, après avoir lavé le produit catalytique résultant du traitement de l'alliage par la solution de carbonate de sodium, de façon à en éliminer

sensiblement l'alcali, on traite ce produit, le cas échéant après l'élimination d'autres sous-produits, par du gaz hydrogène, dans des conditions convenables de température et de pression, ce traitement pouvant être effectué au mouillé ou à sec. Le produit final solide résultant est extrêmement catalytique.

Suivant une autre caractéristique de l'invention, on traite l'alliage par de l'hydrate de sodium ou un autre corps susceptible de dissoudre une ou quelques-unes seulement des matières constituant l'alliage, ce solvant étant appliqué en quantité insuffisante pour dissoudre complètement cette matière et on lave le produit résultant pour en éliminer sensiblement l'alcali, ce produit possédant des propriétés catalytiques.

On peut encore améliorer les propriétés catalytiques du produit en les traitant par du gaz hydrogène dans des conditions convenables de température et de pression.

Suivant une autre caractéristique de l'invention, on traite l'alliage par de l'eau froide, de l'eau chaude, de l'eau bouillante à la pression atmosphérique ou de l'eau chaude ou de la vapeur d'eau sous pression. L'invention envisage en outre, d'une façon générale, le traitement de l'alliage par de l'eau dont le point d'ébullition a été élevé par l'addition de sucre, de sel ordinaire et de divers autres sels ou composés solubles dans l'eau et susceptibles d'élever effective-

ment le point d'ébullition de l'eau et de soumettre ainsi l'alliage à une température plus élevée sans l'application d'une pression ou indépendamment d'une telle application.

5 On peut aussi améliorer les propriétés catalytiques de la matière résultant du traitement aqueux en traitant cette matière par du gaz hydrogène dans des conditions convenables de température et de pression.

10 Le nickel est de préférence appliqué comme matière principale ou agent catalytique de l'alliage, bien que l'invention envisage aussi l'application du fer, du cuivre, du cobalt et d'autres matières catalytiques.

15 A titre de matière secondaire (ou second élément de l'alliage), laquelle matière peut d'ailleurs être non catalytique, il est préférable d'appliquer l'aluminium ou le silicium, bien que d'autres matières puissent être appliquées.

20 Dans la mise en pratique de l'invention avec du nickel à titre de matière catalytique et de l'aluminium à titre d'autre ou d'une des autres matières, s'il en existe plusieurs,

25 on allie le nickel et l'aluminium, avec ou sans autres matières, en les fondant — séparément ou ensemble — et en les combinant dans un récipient convenable dans des proportions variant de 10 à 85 0/0 pour le nickel et de 90 à 15 0/0 pour l'aluminium.

30 Lorsque les éléments ont été fondus et parfaitement mélangés, on laisse la masse refroidir, puis on la broie en petits morceaux ou on la pulvérise dans tout appareil désiré.

35 L'alliage ainsi broyé peut alors être soumis à l'action de gaz hydrogène dans tout appareil désiré, dans des conditions convenables de température et de pression, de

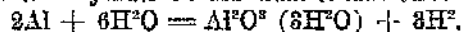
40 préférence au-dessus de la pression atmosphérique et de la température normale. Une pression de 1,4 kg. environ par centimètre carré et une température de 150° C environ constituent des conditions très désirables. On

45 maintient de préférence le courant de gaz hydrogène pendant un temps considérable, une période de 4 heures environ donnant de bons résultats. Il est préférable que de l'humidité soit présente et on peut la prévoir dans le gaz; ou bien on peut humidifier 50 l'alliage en poudre ou le plonger dans un liquide après le traitement par le gaz.

Ce traitement par de l'hydrogène donne un produit possédant un grand pouvoir catalyseur.

55 L'inventeur a eu outre découvert que lorsqu'on soumet l'alliage de nickel et d'aluminium obtenu comme décrit ci-dessus à l'action d'une solution de carbonate de sodium, de préférence à la température d'ébullition 60 et à tout degré de concentration désiré jusqu'à saturation, on obtient une matière catalytique. L'inventeur ignore quelle est la réaction chimique exacte qui intervient à ce moment, mais le produit résultant est extrêmement volumineux, probablement à cause 65 de la réaction qui a lieu entre l'alcali et l'aluminium bien qu'il se puisse que le nickel participe à la réaction. Ce produit solide de la réaction entre la solution d'alcali et l'alliage, produit dont l'alcali a été sensiblement éliminé par lavage et dont d'autres 70 sous-produits et impuretés peuvent ou non avoir été séparés, est catalytique et peut être appliqué à l'hydrogénation d'huiles ou autres 75 matières ou à d'autres réactions catalytiques.

Des expériences effectuées par l'inventeur en appliquant différentes concentrations de l'alcali dans la solution employée pour digérer 80 l'alliage de nickel et d'aluminium ont conduit à cette découverte que l'alliage est transformé en un composé insoluble d'aluminium tel que l'hydrate d'aluminium  $Al^2O^3 (3H^2O)$  qui reste avec le nickel ou 85 entre matière catalytique pour constituer une substance catalytique volumineuse. Il est possible que le carbonate de sodium élève le point d'ébullition de la solution et que ceci rende plus efficace la réaction entre 90 l'aluminium et l'eau de la solution pour créer l'hydrate d'aluminium comme suit:



95 Que le carbonate de sodium réagisse ou non avec l'aluminium, la matière volumineuse résultante contient une matière insoluble en plus du nickel et est activement catalytique.

On peut ou non séparer de ce produit catalytique les autres produits ou matières 100 qu'il est susceptible de contenir et le soumettre, à l'état mouillé ou à l'état sec, à l'action de gaz hydrogène approximativement dans les mêmes conditions de tempéra-

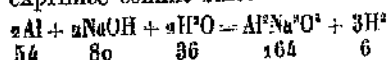
ture et de pression que celles proposées précédemment et pendant approximativement le même temps. Le produit final résultant est un catalyseur actif de nature volumineuse.

On peut aussi créer une matière catalytique volumineuse en remplaçant le carbonate de sodium des exemples précédents par une solution d'hydrate de sodium ou autre dissolvant de l'aluminium appliquée en quantité insuffisante pour dissoudre complètement l'aluminium de l'alliage. Lorsque le produit résultant a été sensiblement débarrassé de l'alcali par lavage, il est de nature volumineuse et possède de bonnes propriétés catalytiques.

On peut encore augmenter les propriétés catalytiques du produit volumineux résultant de ce traitement en le traitant par du gaz hydrogène dans des conditions convenables de pression et de température.

Suivant la présente invention, on se sert d'une quantité de soude caustique insuffisante pour dissoudre la quantité totale d'aluminium appliquée. Par exemple, on pourrait appliquer une quantité suffisante de soude caustique pour dissoudre tout l'aluminium à l'exception de 5 à 10 0/0 qui resteraient dans la matière catalytique sous forme d'aluminium métallique, probablement mélangé avec de l'hydrate d'aluminium. A titre d'autre exemple, on pourrait appliquer la soude caustique en quantité telle que 40 à 50 0/0 de l'aluminium restent à l'état non dissous. Dans ce cas, l'aluminium resterait en grande partie sous forme d'hydrate d'aluminium. Dans l'un et l'autre cas, on obtient une matière catalytique volumineuse.

L'équation représentant la réaction de l'aluminium avec la soude caustique peut être exprimée comme suit:



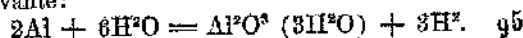
Il ressort de cette équation que le poids théorique de la soude caustique nécessaire pour convertir l'aluminium en aluminat de sodium est de 1,48 fois le poids de l'aluminium. En d'autres termes, pour chaque kilo d'aluminium, il faut 1,48 kilo de soude caustique. Si l'on se proposait de ne convertir que 90 0/0 de l'aluminium en aluminat de

sodium, on appliquerait 1,33 kg. de soude caustique par kilogramme d'aluminium. Si l'on appliquait 0,74 de soude caustique par kilogramme d'aluminium, la proportion d'aluminium convertie en aluminat de sodium serait théoriquement 50 0/0, mais la moitié restante ou non convertie serait transformée en hydrate d'aluminium par l'eau. Dans la pratique, on appliquera un excès de soude caustique par rapport aux quantités théoriques pour obtenir les résultats indiqués.

L'inventeur a découvert qu'on peut obtenir une matière catalytique volumineuse analogue à celle résultant du traitement de l'alliage de nickel et d'aluminium par du carbonate de sodium, et à celle résultant du traitement par une quantité insuffisante d'hydrate de sodium ou soude caustique, par l'application d'eau non chauffée seule, d'eau chauffée à la pression atmosphérique ou à une pression plus élevée, de vapeur d'eau sous pression ou à la pression atmosphérique et, d'une façon générale, d'eau dont le point d'ébullition a été élevé par l'addition de sucre, de sel et de divers autres composés solubles dans l'eau.

Le traitement par de l'eau froide ou non chauffée, c'est-à-dire le traitement par de l'eau à la température normale de 21° C, par exemple, est efficace, mais exige un temps plus long que le traitement par de l'eau à 82° C, par exemple.

Pour préparer le catalyseur à l'aide d'eau, on peut faire bouillir la poudre de nickel et d'aluminium dans de l'eau à la pression atmosphérique. Ce traitement est assez lent et peut exiger plusieurs heures. Dans le traitement par de l'eau, l'aluminium finement divisé réduit apparemment l'eau, met en liberté l'hydrogène qu'elle contient et s'unit à l'oxygène pour donner naissance à de l'hydrate d'aluminium, selon l'équation suivante:



L'action est d'autant plus rapide que l'eau est plus chaude. Pour travailler à la pression atmosphérique, on peut élever le point d'ébullition de l'eau en ajoutant divers composés solubles dans l'eau tels que le sucre, le sel commun et le chlorure de calcium, mais, bien que l'addition de ces matières

élève le point d'ébullition de l'eau, l'inventeur a constaté que la réaction qui a lieu avec la poudre d'aluminium n'est pas aussi rapide que lorsque l'eau est additionnée de bicarbonate de sodium.

Une façon beaucoup plus efficace et plus commode d'élever le point d'ébullition est de digérer la poudre de nickel et d'aluminium dans un récipient fermé, avec de l'eau ou de la vapeur d'eau sous pression. A cet effet il suffit de placer la poudre et l'eau dans un récipient convenable et d'introduire de la vapeur d'eau directement dans le récipient ou de chauffer le contenu du récipient de toute autre manière appropriée. Pendant la digestion, on fait communiquer le récipient avec l'atmosphère dans une mesure suffisante pour permettre l'échappement de l'hydrogène engendré.

Dans la discussion qui précède relative au traitement qui convertit l'aluminium en hydrate d'aluminium, on a fait ressortir que ce composé contient trois molécules d'eau. Pour certains usages, il est désirable que la majeure partie de cette eau de cristallisation soit éliminée, et il est quelquefois nécessaire, à cet effet, de chauffer le catalyseur à base d'hydrate d'aluminium dans du gaz hydrogène à une température qui peut s'élever jusqu'à 371° C. A cette température, toute l'eau n'aura pas été chassée, et si une opération quelconque exigeait l'élimination totale de l'eau, il faudrait chauffer le catalyseur à base d'hydrate d'aluminium dans l'eau à une température atteignant 815° C.

Lorsque le produit a été exposé à l'air à cette température, presque toute l'eau a été éliminée mais d'autres modifications se sont en même temps produites et la matière exige, pour conserver son pouvoir catalytique, le traitement supplémentaire suivant:

On place cette matière ainsi chauffée à 815° C dans l'air dans un récipient convenable et on la traite par de l'hydrogène à une température comprise entre 260 et 316° C jusqu'à ce qu'on ne trouve plus d'humidité dans le gaz qui s'échappe. L'humidité que le gaz d'échappement serait susceptible de renfermer à ce stade est engendrée par l'action réductrice de l'hydrogène sur des oxydes réductibles quelconques qui ont

été engendrés pendant le chauffage dans l'air.

L'invention n'est pas limitée aux températures indiquées, étant donné que les conditions peuvent exiger des températures plus ou moins élevées pour chasser l'eau de l'hydrate d'aluminium. En outre, l'hydrate d'aluminium n'est nullement appliqué à titre de matière inactive. Outre qu'il supporte le nickel, ce composé contribue probablement à assurer le pouvoir catalytique du produit.

L'invention n'est pas limitée à l'application de l'aluminium à titre de matière non catalytique ou secondaire du nickel à titre de matière catalytique et des solvants mentionnés, étant donné qu'on peut appliquer d'autres matières sans s'écarter de l'esprit de l'invention.

Il n'est pas nécessaire que la matière soit pulvérisée finement, mais il est avantageux de préparer un poids donné de la matière catalytique sous une forme possédant une surface aussi grande que possible, en particulier lorsque la matière catalytique est destinée à être utilisée dans un milieu liquide. Pour l'emploi avec des gaz, il est nécessaire que la matière catalytique soit présente sous forme de morceaux assez gros pour qu'ils ne risquent pas d'être entraînés par les gaz hors de la chambre de réaction. Pour réaliser ce résultat avec des catalyseurs précipités qui sont usuellement à l'état finement divisé, il est nécessaire d'agglomérer les catalyseurs à l'aide de quelque type de colle ou ciment poreux.

La matière catalytique obtenue par le procédé suivant l'invention peut être appliquée non seulement à l'hydrogénation des huiles, corps gras et cires, mais aussi à d'autres hydrogénations telles que celles des hydrocarbures gazeux et de l'azote.

Les équations chimiques qui ont été indiquées se rapportant à des résultats comparatifs et peuvent varier considérablement dans la pratique, les réactions relatives restant néanmoins exactes.

#### RÉSUMÉ.

Procédé pour préparer une matière catalytique, ce procédé consistant à former un alliage d'une matière catalytique et d'une autre matière et, de préférence, après l'avoir réduit en poudre, à traiter cet alliage par du

gaz hydrogène sous une température et une pression élevées et en présence d'humidité. Ce procédé peut, en outre, être caractérisé par les points suivants, ensemble ou séparément:

5 a. On traite l'alliage pulvérisé par du gaz hydrogène à une température de 150° C environ et sous une pression de 1,4 kg. par centimètre carré environ, puis on plonge le produit résultant dans de l'eau.

10 b. Les deux matières traitées sont le nickel et l'aluminium, le nickel constituant la matière catalytique.

15 c. L'alliage est traité par une solution de carbonate de sodium, le produit résultant étant de préférence lavé en vue de l'élimination sensiblement complète de l'alcali.

20 d. Après le traitement de l'alliage par la solution de carbonate de sodium, on sépare la matière solide du liquide qui surnage.

25 e. La matière solide résultant du traitement de l'alliage par une solution de carbonate de sodium est traitée par de l'hydrogène, ce traitement étant de préférence réalisé sur la matière à l'état mouillé.

f. Le traitement du produit par de l'hydrogène est de préférence réalisé sous l'action de la chaleur et d'une pression.

30 g. On peut encore traiter l'alliage par un solvant de la seconde matière appliquée en quantité insuffisante pour dissoudre complè-

tement cette seconde matière.

h. Dans le cas d'un alliage de nickel et d'aluminium, on réduit l'alliage en poudre par une solution de soude caustique appliquée en quantité insuffisante pour dissoudre complètement l'aluminium. 35

i. La quantité de soude caustique appliquée est telle qu'il reste approximativement à l'état non dissous soit 5 à 10 0/0, soit 40 à 50 0/0 de l'aluminium. 40

j. Suivant une autre modification, on peut traiter l'alliage pulvérulent par de l'eau chauffée ou de la vapeur sous pression, puis chauffer le catalyseur résultant dans de l'hydrogène à une température propre à chasser une partie de l'eau, ce qui augmente l'activité du catalyseur. 65

k. On fait bouillir l'alliage pulvérulent de nickel et d'aluminium dans de l'eau, de préférence sous pression, pour obtenir un catalyseur volumineux. 45

l. L'eau dans laquelle on fait bouillir l'alliage contient de préférence, à l'état dissous, une matière propre à élever son point d'ébullition, cette matière étant inactive à l'égard du nickel. 50

MURRAY RANEY.

Par invention :

BRANDON, SIMONNOT et RIBEY.