

MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE ET DU TRAVAIL.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

1645
BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 863.311



Procédé pour produire des hydrocarbures dont la molécule contient plus d'un atome de carbone en transformant le monoxyde de carbone au moyen d'hydrogène en présence de catalyseurs.

Société dite : N. V. INTERNATIONALE KOOLWATERSTOFFEN SYNTHESE MAATSCHAPPIJ (INTERNATIONAL HYDROCARBON SYNTHESIS COMPANY) résidant aux Pays-Bas.

Demandé le 7 février 1940, à 14^h 40^m, par poste.

Délivré le 2 janvier 1941. — Publié le 29 mars 1941.

On sait déjà effectuer la transformation du monoxyde de carbone en hydrocarbures dont la molécule renferme plus d'un atome de carbone au moyen d'hydrogène en opérant sous pression normale, réduite ou élevée en présence de catalyseurs renfermant des métaux du groupe du fer ou des composés de ces métaux, notamment de catalyseurs contenant du cobalt en même temps que des additions de substances activantes. Ces catalyseurs s'emploient généralement sur des supports tels que la terre de diatomées et autres. Dans la préparation de catalyseurs au cobalt on a généralement précipité ce dernier rapidement à température élevée sous forme d'un composé réductible à partir d'une solution de l'un de ses sels, précipité qu'on soumettait ensuite à un traitement réducteur au moyen d'hydrogène ou de gaz en contenant.

Or on a trouvé que, dans la transformation du monoxyde de carbone en hydrocarbures dont la molécule renferme plus d'un atome de carbone au moyen d'hydrogène on obtient de meilleurs résultats en opérant en présence de catalyseurs contenant du cobalt et pour la préparation desquels on précipite graduellement un composé réductible du cobalt à partir d'une solution d'un sel de cobalt

pendant une période d'au moins 3 heures. 30

La précipitation graduelle durera de préférence au moins 12 heures, et des périodes de 24, 48 heures et plus seront avantageusement employées.

Dans la préparation des catalyseurs suivant la présente invention on ajoute l'agent précipitant à la solution d'un sel de cobalt graduellement et lentement, de préférence sans interruption, par exemple goutte à goutte. Il y a intérêt à maintenir la solution en mouvement, par exemple au moyen d'un agitateur, pendant la précipitation, et il est préférable de la maintenir à la température normale. La précipitation peut également s'effectuer de la façon inverse en ajoutant goutte à goutte la solution de sel de cobalt à la solution de l'agent précipitant.

On recueille isolément le précipité obtenu, on le lave de préférence à l'eau froide et on le dessèche, par exemple à une température de 110° C. en présence d'air ou dans un courant d'anhydride carbonique ou de tout autre gaz inerte. Par la suite on soumet la substance sèche à un traitement réductif au moyen d'hydrogène ou de gaz en contenant.

Indépendamment du cobalt les catalyseurs employés suivant la présente invention

Prix du fascicule : 10 francs.

peuvent également contenir du fer ou du nickel (ou les deux). Pour la préparation de ces catalyseurs mixtes il y a avantage à préparer une solution contenant à la fois un sel de cobalt et un sel de fer ou un sel de nickel (ou les deux), solution à partir de laquelle on précipite, tout comme il a été dit ci-dessus, pour le cobalt, des composés réductibles des métaux en question.

Au catalyseur on peut également ajouter, avant, pendant ou après la précipitation, des substances ayant un pouvoir activant, par exemple de l'oxyde de thorium, de l'oxyde de magnésium, de l'oxyde d'aluminium et d'autres oxydes métalliques non susceptibles d'être réduits dans les conditions de réaction de la transformation du monoxyde de carbone en hydrocarbures au moyen d'hydrogène. Toutefois, l'effet avantageux qu'on obtient par le procédé de précipitation lente et graduelle suivant la présente invention se manifeste tout particulièrement lorsqu'on emploie des catalyseurs exempts desdites substances activantes. Celles-ci, pour autant qu'on y ait recours, ne s'emploieront de préférence qu'en une proportion totale non supérieure à 8 % ou, de préférence, à 3 % en poids du cobalt, ou de ses mélanges avec du fer ou du nickel ou les deux, présents dans le catalyseur.

On peut si l'on veut employer les catalyseurs sur des supports tels que la terre d'infusoires et analogues.

Avec les catalyseurs employés suivant la présente invention le rendement total en produits liquides et solides est égal aux rendements les plus élevés qu'on peut obtenir avec les catalyseurs connus. De plus, les catalyseurs préparés suivant la présente invention conservent une haute activité durant une bien plus longue période que les catalyseurs au cobalt préparés par le procédé antérieurement connu. Aucune régénération n'est encore nécessaire même après des semaines de fonctionnement. La régénération de catalyseurs devenue moins actifs après une longue période de fonctionnement peut s'effectuer de manière connue, par exemple par traitement au moyen d'hydrogène ou par épuisement au moyen de solvants.

Les catalyseurs préparés suivant la présente invention sont plutôt tendres comparative-

ment à ceux de même composition obtenus par précipitation rapide par le procédé antérieurement connu. Si on le désire, on peut les comprimer en pilules, grains, pastilles ou sous toute autre forme appropriée. Cela s'effectuera de préférence avant le traitement réducteur. On augmente par une telle agglomération la densité apparente du catalyseur, si bien qu'on peut en loger un poids bien plus considérable dans la chambre de transformation; de plus, cette agglomération ne nuisant pas à l'activité du catalyseur, on constate une sensible amélioration de la production par unité d'espace catalytique et par unité de temps comparativement à celle qu'on obtient en employant des catalyseurs qui n'ont pas subi d'opération d'agglomération. Il est désirable de comprimer le catalyseur lorsqu'on opère sous pression dans la transformation.

La transformation du monoxyde de carbone au moyen d'hydrogène s'effectue d'ordinaire à des températures comprises entre 160 et 250° C., avantageusement entre 180 et 210° C.

Lorsqu'on effectue la transformation dans le dessein de produire des hydrocarbures volatils la présente invention donne des résultats particulièrement avantageux en ce que, lorsqu'on opère sous la pression normale ou sous des pressions légèrement supérieures s'élevant jusqu'à environ 2 atm. les produits de réaction obtenus comprennent environ 75 % en poids d'hydrocarbures bouillant aux températures inférieures à 200° C., alors que lorsqu'on emploie des catalyseurs préparés comme il était de règle jusqu'à ce jour environ 60 % en poids seulement des produits de réaction ont un point d'ébullition compris dans la zone considérée. Dans ces conditions c'est à peine s'il se forme de la cire de paraffine.

Le catalyseur préparé suivant la présente invention dure bien plus longtemps que ceux qu'on prépare comme on le savait jusqu'à ce jour, c'est-à-dire qu'ils conservent pendant bien plus longtemps leur haute activité pour la production d'hydrocarbures volatils. La cause en est probablement dans ce que les catalyseurs préparés suivant la présente invention, même après une période de fonctionnement de plusieurs semaines,

ne contiennent environ que 10 à 30 % de cire de paraffine par rapport au poids du catalyseur, alors que les catalyseurs connus jusqu'à ce jour contiennent, après la même période de fonctionnement, environ 100 % en poids de cire de paraffine.

De même, lorsqu'on désire produire des hydrocarbures plus lourds et solides à la température ordinaire, comme la cire de paraffine, la présente invention permet de réaliser une sensible amélioration des rendements. Dans ce cas on emploie des pressions plus élevées généralement comprises entre 5 et 50 atm., avantageusement entre 10 et 25 atm., et l'on obtient principalement des hydrocarbures qui sont solides à la température normale, en particulier de la cire de paraffine.

En outre, dans la préparation d'hydrocarbures solides à la température ordinaire, les catalyseurs préparés suivant la présente invention conservent leur activité pendant un très long temps.

Les exemples ci-après, auxquels la présente invention n'est toutefois nullement limitée, montreront mieux quelle est la nature de celle-ci et comment on peut la mettre en œuvre.

Exemple 1. — Ajouter lentement et graduellement tout en agitant durant une période de 50 heures une solution de 45 gr. de carbonate de potassium dans 800 cm³ d'eau

à une solution de 60 gr. de nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ dans 800 cm³ d'eau contenant en suspension 15 gr. de terre de diatomées. Isoler par filtrage le précipité obtenu, le laver et le dessécher à une température de 110° C. Dans un tube de 14 mm. de diamètre disposer une quantité du produit obtenu correspondant à 4 gr. de cobalt. Après réduction au moyen d'hydrogène à une température de 350° C. et sous la pression atmosphérique abaisser la température à environ 180° C. et faire ensuite passer sur le catalyseur à raison d'environ 4 litres par heure un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène dans le rapport $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$. Au cours de quelques semaines porter la température à environ 210° C. Les rendements en produits liquides et solides qu'on obtient sont indiqués au tableau ci-après dans lequel ces rendements sont exprimés en centimètres cubes par mètre cube du mélange primitif de monoxyde de carbone et d'hydrogène (mesure dans les conditions normales de température et de pression). En regard de ces rendements on trouvera ceux qu'on obtient dans des conditions analogues au moyen d'un catalyseur contenant aussi de l'oxyde de thorium, en plus du cobalt, et obtenu de manière connue par précipitation rapide à la température d'ébullition.

CATALYSEUR.	COBALT SUR TERRE D'ENTUSOLAMES.	COBALT ET OXYDE DE THORIUM SUR TERRE D'ENTUSOLAMES.
Rendement maximum pour un taux d'alimentation de 1 litre de gaz par heure et par grammes de cobalt (cmc. par m ³).....	145	145
Période de fonctionnement (jours).....	108	59
Rendement en cmc/m ³	118	110
Diminution de rendement (%).....	Après 108 jours : 18,6	Après 54 jours : 24,2
Pourcentage de produits de transformation bouillant jusqu'à 200° C.	79	61
Poids du catalyseur (gr.).....	10	11
Quantité de cire de paraffine dans le catalyseur (gr.).....	2,7	62,8

Exemple 2. — On a préparé, ainsi qu'il a été dit à l'exemple 1, un certain nombre de catalyseurs au cobalt sans compléments actifs, la durée de la précipitation étant prolongée respectivement à 3, 6, 12 et 24 heures. On a préparé un autre catalyseur par précipitation rapide. Le tableau ci-après donne les rendements moyens en produits

solides et liquides obtenus par la transformation du monoxyde de carbone au moyen d'hydrogène en présence de ces catalyseurs pendant une période de 14 jours en opérant dans des conditions identiques (180 à 210° C., alimentation à raison de 1 litre de gaz par heure et par gramme de cobalt présent dans le catalyseur).

DCRÉE DE LA PRÉCIPITATION en heures.	RENDEMENT EN CMC. PAR M ³ DE GAZ.
0	99
3	104
6	111
12	138
24	142

Avec le catalyseur obtenu suivant l'exemple 1 par précipitation durant 50 heures on a obtenu dans les mêmes conditions et pendant la même période de transformation un rendement moyen de 138 cmc/m³ de gaz.

Exemple 3. — Ajouter lentement et graduellement tout en agitant pendant 50 heures une solution de 45 gr. de carbonate de potassium dans 800 cm³ d'eau à une solution de 60 gr. de nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans 800 cm³ d'eau contenant en suspension 15 gr. de terre de diatomées. Recueillir par filtrage le précipité ainsi formé, le laver et le dessécher à une température de 110° C. Comprimer sans adjonction d'eau le produit résultant en granules de 1 à 2 mm. de diamètre et le disposer ensuite dans un tube stable à la pression ayant un diamètre de 10 mm. Après réduction au moyen d'hydrogène à une température de 350° C. et sous la pression normale abaisser la température au degré convenable pour la production d'hydrocarbures à point d'ébullition élevé et qui, dans le présent cas, est compris entre 180 et 200° C., puis faire passer à travers le tube un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$) sous une pression de 12 atm.

On obtient en produits liquides et solides les rendements suivants qui sont exprimés en grammes par mètre cube, mesuré dans les conditions normales de température et de pression, du mélange primitif de monoxyde de carbone et d'hydrogène. Au cours de 6 semaines de fonctionnement, avec un taux d'alimentation de 1 litre de gaz par gramme de cobalt et par heure, on obtient 140 gr. de produits liquides et solides dont 103 gr., soit 73,5 %, sont solides à la température normale (point d'ébullition supérieure à 300° C.) tandis qu'avec un taux d'alimentation de 2 litres de gaz par gramme de cobalt et par heure on obtient 119 gr. de

produits liquides et solides contenant 65 gr., 45 soit 57,5 % d'hydrocarbures solides à la température normale.

Les expériences ci-dessus étant poursuivies pendant une période de 5 mois sans aucun traitement régénérateur et avec le même catalyseur on obtient, pour un taux d'alimentation de 1 litre de gaz par heure et par gramme de cobalt, 130 grammes de produits liquides et solides dont 85 gr., soit 65,5 %, sont solides à la température ordinaire (point d'ébullition supérieur à 300° C.). Avec un taux d'alimentation de 3 litres de gaz pendant la même période de fonctionnement on obtient encore par heure 116,6 gr. de produits liquides et solides contenant 44,3 gr., soit 38 %, d'hydrocarbures solides à la température normale.

Si toutefois on emploie un catalyseur ayant la même composition mais obtenu par précipitation rapide on obtient au cours de cinq semaines, avec un taux d'alimentation de 1 litre de gaz par heure et par gramme de cobalt, un rendement moyen de 111 gr. de produits liquides et solides contenant 58,5 gr., soit 52,7 % d'hydrocarbures solides à la température normale et dont le point d'ébullition est supérieur à 300° C.

RÉSUMÉ :

- 1° Procédé pour produire des hydrocarbures dont la molécule renferme plus d'un atome de carbone en transformant du monoxyde de carbone au moyen d'hydrogène en présence de catalyseurs contenant du cobalt, consistant à opérer en présence de catalyseurs au cobalt pour la préparation duquel on précipite graduellement en une période d'au moins trois heures à partir d'une solution d'un sel de cobalt un composé réductible du cobalt;
- 2° La précipitation graduelle dure au moins 12 heures;
- 3° La précipitation graduelle s'effectue à la température ordinaire;
- 4° Le composé de cobalt précipité est aggloméré sous une forme convenable après qu'on l'a desséché et avant qu'on le réduise;
- 5° Le transformation s'effectue sous une pression pouvant atteindre 2 atm., par exemple sous la pression atmosphérique;
- 6° La transformation s'effectue sous des

pressions comprises entre 5 et 50 atm.;

7° La transformation s'effectue à des températures comprises entre 160 et 250° C.;

5 8° On emploie des catalyseurs qui, en plus de cobalt, contiennent aussi du fer ou du nickel ou les deux;

9° On fait usage de catalyseurs qui contiennent des substances activantes telles que l'oxyde de thorium, l'oxyde de magnésium et l'oxyde d'aluminium;

10 10° On emploie des catalyseurs renfer-

mant des supports tels que la terre d'infusoires;

11° À titre de produits industriels nouveaux, les hydrocarbures obtenus par le procédé ci-dessus défini.

Société dite :

N. V. INTERNATIONALE KOOLWATERSTOFFEN
SYNTHESE MAATSCHAPPIJ (INTERNATIONAL
HYDROCARBON SYNTHESIS COMPANY).

Par procuration :

BRÉRY.