

MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 896.955



Procédé pour produire des hydrocarbures à membres multiples à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène.

Société dite : N. V. INTERNATIONALE KOOLWATERSTOFFEN SYNTHESE MAATSCHAPPIJ résidant aux Pays-Bas.

Demandé le 3 août 1943, à 14^h. 53^m, à Paris.

Délivré le 8 mai 1944. — Publié le 8 mars 1945.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 1^{er} décembre 1938. — Déclaration du déposant.)

Il est connu, pour la production d'hydrocarbures à membrures multiples à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, d'employer des catalyseurs avec lesquels les métaux connus comme agissant catalytiquement (fer, cobalt, nickel, pris ensemble ou séparément) sont déposés sur des masses de support poreuses afin que leur surface de contact soit plus étendue. Une telle masse de support qui a donné particulièrement satisfaction est la terre d'infusoires, qu'en général on soumet à un traitement thermique préalable à une température de 700 à 1.000° C. afin d'améliorer ses propriétés.

Mais comme on sait qu'il se produit facilement des différences de qualité dans cette terre d'infusoires, on a déjà pensé à employer à sa place comme support une substance possédant des propriétés définies et susceptibles d'être reproduites. Comme telles ont paru convenir des gels de silice à larges pores qu'on emploie souvent à des fins de catalyse, c'est-à-dire des gels dont le volume de pores actif se répartit principalement, par exemple dans une proportion de 80 à 90 %, sur des pores d'un diamètre compris entre 2 et 13 μ , parce que de tels gels conviennent particulièrement bien pour absorber des solutions de substances catalytique-

ment actives. Mais les compositions de support géli-formes employées jusqu'à ce jour pour la production d'hydrocarbures à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène ont souvent une efficacité insuffisante, parce qu'on n'avait pas connaissance des considérations d'après lesquelles on doit procéder au choix des compositions poreuses.

Or on a trouvé que pour la production d'hydrocarbures à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, on obtient des rendements remarquables qui équivalent à ceux qu'on obtient avec la meilleure terre d'infusoires comme support, en partant de masses de support poreuses constituées par de l'acide silicique ou des silicates actifs dans lesquelles au moins 30 % ou, mieux, au moins 50 % mais efficacement 60 à 85 % du volume de pores actif est constitué par des pores d'un diamètre compris entre 0 et 2 μ . Il est alors tout particulièrement avantageux qu'au moins 15 %, ou, mieux, au moins, 25 %, mais efficacement 30 à 60 % du volume de pores actif échée à des pores d'un diamètre compris entre 0 et 1 μ .

La détermination de la répartition des diamètres de pore s'effectuera utilement de la manière décrite par Kubelka (Of. « Kolloid Zeitschrift » 55, 1931, p. 129 et suiv.).

Il n'est pas nécessaire pour cela d'établir une isotherme d'adsorption complète, car il suffit de déterminer le pouvoir adsorbant de la composition poreuse pour la vapeur de benzène à partir d'un courant d'hydrogène à une température de 18 à 20° C., l'hydrogène ayant à ces températures une saturation relative en vapeur de benzène inférieure ou égale respectivement à 1 %, 10 % et 90 %, points de saturation qui correspondent, on le sait, à des diamètres de pore inférieure ou égaux respectivement à 1, 2 et 43 μ .

Le volume de pores calculé d'après le pouvoir adsorbant pour une saturation relative de 90 % est dénommé ici « volume de pores actif », tandis que le volume de pores « inactif » existant encore au delà et qui n'intervient dans l'adsorption que pour une saturation relative supérieure à 90 % n'entre pas en ligne de compte.

Parmi les nombreuses espèces de gel de silice on n'envisagera que celles qui sont à pores étroits. Il y a en même temps une importance essentielle à produire d'abord un sol homogène légèrement acide ayant utilement un pH compris entre 2 et 3, avantageusement entre 3 et 4, 5, et à établir dans la gelée qu'on obtient en laissant le sol se solidifier, lors de son lavage au cours duquel doit s'effectuer une élimination fort poussée des sels résultant de la formation du sol, un pH compris entre 2 et 6 ou, mieux, entre 3 et 5. Par dessiccation les fragments de gelées se rétrécissent pour former des grains de gel poreux solides dont le volume de pores se répartit dans le rapport susindiqué entre les diamètres spécifiés.

Dans la gelée d'acide silicique, ou d'acide silicique et d'alumine, préparée par voie acide, on peut aussi établir un pH inférieur à 2, au mieux compris entre 1 et 2, cependant qu'il y a alors intérêt à ne pas pousser trop loin mais tout au plus jusqu'à une teneur en eau de 20 à 40 % la dessiccation destinée à produire le rétrécissement, c'est-à-dire la formation de pores, puis à éliminer une partie de l'acide de la composition partiellement contractée, par un second lavage, dans une mesure telle que la valeur de pH y soit comprise entre 2 et 6 ou, mieux, entre 3 et 5, puis à la dessécher à nouveau. Cette

mesure est d'autant plus à recommander que la valeur de pH s'éloigne davantage de 2 vers le bas. En effet, si l'on remplaçait complètement par de l'acide sulfurique concentré l'eau présente dans la gelée pure ou chargée de sel et si l'on provoquait la formation de pores par contraction complète, il ne se formerait pas de gels à pores assez fins pour convenir au cas du présent procédé. L'établissement de la valeur de pH la plus convenable entre 3 et 5 peut s'effectuer par élimination d'acide à partir d'une gelée plutôt fortement acide, ou par adjonction d'acide ou d'agents acides à une gelée plutôt faiblement acide, ou neutre, ou seulement peu alcaline, utilement au cours du lavage.

On peut charger de composés métalliques par un traitement complémentaire et de manière connue en soi, par exemple par imprégnation les gels purs ou éventuellement chargés d'oxydes métalliques, le cas échéant après les avoir au préalable traités thermiquement à des températures de 700 à 1.000° C., bien qu'on puisse aussi incorporer des substances appropriées à la composition dès sa préparation. Comme compléments catalytiquement actifs au sol ou au gel de silice, on envisagera les substances catalytiquement actives déjà connues pour l'usage envisagé ici, en particulier le cobalt, le fer et le nickel, ensemble ou séparément.

On peut souvent réaliser une amélioration supplémentaire des masses de support par un lavage énergique subséquent ou un traitement acide (au moyen d'acide sulfurique, chlorhydrique, nitrique ou phosphorique). Dans le cas d'un traitement par un acide, qui vise, suivant qu'il est plus ou moins énergique, à éliminer complètement ou partiellement les oxydes métalliques ou autres substances solubles présentes dans la composition, ou à charger partiellement les pores de minimes quantités d'acide, il faut de même ensuite laver à fond à l'eau distillée et dessécher soigneusement, afin que le produit final soit neutre ou ne soit que très faiblement acide. On envisagera de plus comme compositions de support des terres décolorantes artificielles ou des gels ayant la composition des terres décolorantes naturelles, ainsi que les matières résiduelles, soigneusement épuisées par lavage, provo-

nant de la décomposition par la voie acide de roches, terres, scories ou argiles, par exemple au moyen d'acides tels que l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique ou l'acide sulfurique, matières qui contiennent de l'acide silicique et de l'alumine hydratées et qui sont connues sous le nom de « St-Stoffe », ou que les gels qui en sont tirés, dans la mesure où les pores de ces substances présentent la répartition des diamètres indiquée.

Les rendements en hydrocarbures qu'on obtient dans des conditions opératoires d'ailleurs identiques au moyen des catalyseurs finement poreux employés suivant l'invention sont largement supérieurs à ceux que procurent des supports de catalyseur à larges pores.

Exemple. — Ayant passagèrement chauffé à une température comprise entre 700 et 1.100° C. 100 parties en poids d'un gel de silice à pores étroits, obtenu à partir d'un sol homogène ayant un pH de 3 à 4,5 en lavant jusqu'à obtenir un pH compris entre 3 et 5 et desséchant à une température de 200 à 300°C, la gelée qu'on obtient en laissant ce sol se solidifier, gel dont le volume de pores actif est constitué en proportion de 35 % par des pores d'un diamètre de 0 à 1 μ , de 35 % par des pores de 1 à 2 μ et de 30 % par des pores d'un diamètre de 2 à 43 μ (c'est-à-dire en proportion de 70 % par des pores d'un diamètre compris entre 0 et 2 μ), les introduire dans une solution de 200 parties en poids de nitrate de cobalt ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) dans 2.000 parties en poids d'eau; précipiter ensuite le cobalt sur le gel de silice par adjonction de 175 parties en poids de carbonate de potassium (K_2CO_3) dissoute dans 2.000 parties en poids d'eau. Ayant séparé de la solution les constituants solides et épuisé la composition solide, la dessécher à une température de 110° C. En faisant passer à une température

de 104° C. un mélange gazeux composée de une partie en volume d'oxyde de carbone et de deux parties en volume d'hydrogène, le débit étant de 1,8 litre de mélange gazeux par gramme de cobalt et par heure, on obtient un rendement de 100 gr. d'hydrocarbures solides et liquides par mètre cube de gaz primitif.

Dans les mêmes conditions opératoires un catalyseur à base de cobalt préparé de façon absolument identique d'ailleurs, mais en employant un gel de silice à larges pores ne fournit qu'un rendement de 70 gr. d'hydrocarbures solides et liquides par mètre cube de gaz primitif.

RÉSUMÉ :

1° Procédé pour produire des hydrocarbures à membres multiples à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène en employant des catalyseurs contenant comme support de l'acide silicique ou des silicates actifs, consistant à employer comme support de catalyseur de l'acide silicique ou des silicates actifs dans lesquels l'ensemble du volume de pores actif du support est constitué en proportion d'au moins 30 % ou, mieux, d'au moins 50 %, mais utilement de 60 à 85 %, de pores ayant un diamètre inférieur à 2 μ ;

2° On emploie comme support de catalyseur de l'acide silicique ou des silicates actifs dans lesquels au moins 15 % ou, mieux, au moins 25 %, utilement 30 à 60 % du volume de pores actif, est constitué par des pores d'un diamètre inférieur à 1 μ ;

3° A titre de produits industriels nouveaux, les hydrocarbures à membres multiples obtenus par le procédé ci-dessus défini.

Société dite :

N. V. INTERNATIONALE KOOLWATERSTOFFEN
SYNTHESE MAATSCHAPPIJ.

Par procuration :

Buñnar.