

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

**BREVET D'INVENTION.**

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 959.863



**Procédé de préparation de composés carbonés.**

Société dite : N. V. DE BATAAFSCHE PETROLEUM MAATSCHAPPIJ résidant aux Pays-Bas.

Demandé le 17 janvier 1948, à 11<sup>h</sup> 30<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 10 octobre 1949. — Publié le 5 avril 1950.

(Demande de brevet déposée aux Pays-Bas le 17 janvier 1947. — Déclaration du déposant.)

L'invention concerne un procédé de préparation de composés carbonés, tels que les hydrocarbures et leurs dérivés oxygénés, en particulier les aldéhydes et les alcools, en traitant les oxydes du carbone par l'hydrogène, s'il y a lieu en présence de composés carbonés, tels que les oléfines, à température élevée et en présence d'un catalyseur. L'invention concerne plus particulièrement l'emploi d'un catalyseur perfectionné.

On sait que pour effectuer la synthèse industrielle des hydrocarbures en partant des oxydes du carbone et de l'hydrogène, on emploie des catalyseurs contenant un métal du groupe du fer (fer, cobalt, nickel) précipité sur du kieselguhr. La préparation de ces catalyseurs donne lieu à certaines difficultés, étant donné que le kieselguhr qui sert de support, en venant en contact avec des acides ou des alcalis, met en liberté des éléments solubles qui, ainsi qu'on l'a supposé jusqu'à présent, exercent une action nuisible sur les métaux catalytiquement actifs. Par exemple, lorsqu'on ajoute du kieselguhr à la solution alcaline qui sert à précipiter les métaux catalytiquement actifs, une partie de l'acide silicique du kieselguhr se dissout à l'état de silicate alcalin qui forme avec les sels des métaux lourds des silicates de métaux lourds, qui sont insolubles et ne peuvent être, sinon difficilement, réduits à l'état

de métal. Ces silicates sont également supposés exercer une action nuisible sur l'activité catalytique.

Des mesures ont donc été prises pour empêcher ces éléments du support de se dissoudre. Lorsque le kieselguhr sert de support, ce résultat peut être obtenu en réduisant autant que possible la durée de contact avec la solution alcaline qui sert à la précipitation.

C'est pourquoi, par exemple, on n'ajoute le kieselguhr qu'une fois la précipitation des métaux catalytiquement actifs presque ou complètement terminée, étant donné que la solution n'est plus fortement alcaline.

De plus, on a considéré qu'il était avantageux d'employer une substance de support complètement insoluble ou de rendre insoluble les composants solubles par un traitement préliminaire, par exemple en chauffant et/ou éliminant les composants solubles par extraction.

Il a déjà été proposé de choisir, à titre de substance de support très insoluble, des composés des métaux alcalino-terreux et des métaux lourds peu solubles, tels que le sulfate de baryum, le sulfate de magnésium, le carbure de silicium (carborundum), l'oxyde de chrome, l'oxyde d'aluminium, ainsi que les silicates, par exemple la stéatite (hydro-

silicate de magnésium), des fragments de poterie, etc.

Mais lorsqu'on emploie ces supports qui ne contiennent pas d'acide silicique soluble, on obtient des catalyseurs qui, avant d'être régénérés, ne conservent leur activité au cours de la synthèse que pendant peu de temps. On a donc toujours en recours dans la pratique à des types appropriés de kieselguhr.

De plus, on a considéré qu'il était indispensable, pour préparer un catalyseur de qualité satisfaisante, d'effectuer un filtrage très rapide après la précipitation, par exemple ne dépassant pas une durée d'une minute, et de laver le précipité ainsi que d'effectuer la réduction par un courant rapide d'hydrogène. Toutes ces mesures ont été prises pour empêcher la formation des silicates.

Il a encore été proposé d'employer des catalyseurs qui contiennent, à titre de composant essentiel, un métal à l'état de fine division du huitième groupe de la table périodique ou ses composés oxygénés, et s'il y a lieu, des activateurs, avec ou sans supports, en particulier des catalyseurs de fer contenant un ou plusieurs silicates alcalins, particulièrement du silicate de potassium, en proportion d'environ 2 à 60 %, calculée à l'état de carbonate alcalin, du poids total du catalyseur.

Dans le cas des catalyseurs de cobalt il est nécessaire, autant qu'on le sache à l'heure actuelle, d'empêcher la formation d'un silicate alcalin dans la préparation du catalyseur.

Or on a découvert avec surprise que la formation des silicates des métaux actifs est avantageuse dans la préparation de catalyseurs appropriés.

Suivant l'invention, la préparation des composés carbonés, tels que les hydrocarbures et leurs dérivés oxygénés, en particulier les aldéhydes et les alcools, par le traitement des oxydes du carbone par l'hydrogène, s'il y a lieu en présence de composés carbonés, s'effectue d'une manière avantageuse à température élevée en présence d'un catalyseur qui en principe ne contient pas de silicates alcalins, c'est-à-dire en contient moins de 2 %, par exemple moins de 1 % (calculé à l'état de carbonate alcalin sur le poids total

du catalyseur) et qui contient un métal du huitième groupe de la table périodique des éléments, obtenu par réduction, avec ou sans support qui ne contribue pas d'une manière appréciable à la formation de silicates avec le métal catalytiquement actif, en mettant le métal du huitième groupe, au cours de la préparation du catalyseur, en partie sous forme d'un silicate et en partie sous forme d'un composé basique facile à réduire.

On peut ainsi employer un catalyseur dans la préparation duquel on précipite de 0,5 à 60 % ou de préférence de 5 à 30 % du métal du huitième groupe sous forme de silicate.

La préparation des composés carbonés suivant l'invention est très avantageuse au point de vue technique. Elle ne dépend plus des prescriptions de fabrication spéciales qui sont nécessaires lorsqu'on emploie le kieselguhr considéré jusqu'à présent comme convenant à titre de support, pour éviter autant que possible la formation des silicates nuisibles, et au contraire, on peut employer les substances de support les plus diverses en obtenant le même résultat qu'avec un kieselguhr approprié connu.

Suivant l'invention, on peut donc améliorer notablement les catalyseurs préparés avec du kieselguhr qui jusqu'à présent avait donné des résultats très inférieurs à ceux qu'on obtenait avec des supports en kieselguhr connus, ou des résultats ne pouvant être obtenus une seconde fois.

D'autres supports appropriés sont l'oxyde d'aluminium, le carborundum, et d'autres supports connus ne contenant pas d'acide silicique. Une substance de support possédant une forte conductibilité calorifique est particulièrement avantageuse, telle qu'un support métallique, par exemple sous forme de poudre ou en grains.

La formation d'un silicate, à partir du composant catalytique actif, a permis d'obtenir des catalyseurs possédant une grande stabilité. Les catalyseurs suivant l'invention se caractérisent donc par une période d'activité de très longue durée n'exigeant pas de régénération intermédiaire.

En déterminant d'une manière appropriée la proportion de silicate formé, on exerce une influence sur les propriétés du catalyseur et

on obtient ainsi, par exemple, une quantité de paraffine moindre et/ou de poids moléculaire plus faible qui diminue l'activité du catalyseur en obstruant les pores. La proportion de silicate peut être réglée par la quantité de silicate alcalin servant à la précipitation au lieu d'un agent de précipitation tel que le carbonate de sodium, dont une partie, par exemple 10, 20 ou 30 % peut être remplacée par un silicate alcalin tel que le verre soluble. On a constaté qu'en augmentant la proportion de silicate alcalin la précipitation peut s'effectuer plus rapidement, tandis que, d'autre part, pour obtenir une durée un peu plus longue, la quantité de silicate alcalin peut être moindre.

Il n'a pas été possible, jusqu'à présent, de se servir du catalyseur de cobalt et de kieselguhr connu à l'état fluidifié. Il est possible, en employant une substance de support susceptible d'être fluidifiée, de préparer suivant l'invention les composés carbonés avec des catalyseurs de cobalt fluidifiés en combinant ainsi les avantages qui résultent de l'emploi du cobalt et de l'application de la technique de la fluidification.

De plus, les catalyseurs supportés sur un kieselguhr connu n'ont pas pu facilement être employés jusqu'à présent à l'état de suspension dans un liquide bouillant ou non, et à cet effet, on a employé un catalyseur beaucoup plus fortement aggloméré mécaniquement. La stabilité mécanique du support par lui-même des catalyseurs suivant l'invention est grande et on peut employer des supports qui, par la précipitation des éléments actifs, peuvent recevoir la forme de tablettes.

L'opération suivant l'invention peut être effectuée à la pression normale, ainsi que sous une pression plus élevée, par exemple de 10, 20 ou 50 atmosphères ou supérieure.

Le procédé suivant l'invention peut être appliqué d'une manière avantageuse à la préparation de composés oxygénés en faisant passer des oléfines avec de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène sur un catalyseur préparé en mettant une partie du métal actif sous la forme de silicate.

Le procédé suivant l'invention peut aussi servir à éliminer l'oxyde de carbone des gaz en contenant, en les transformant en méthane par l'hydrogène; par exemple le gaz

d'éclairage peut être méthanisé, en employant des catalyseurs perfectionnés et les catalyseurs de nickel précipité conviennent particulièrement à cet effet.

L'invention est plus facile à comprendre d'après les quelques exemples donnés ci-après :

*Exemple 1.* — Une comparaison a été faite entre trois formes de réalisation de la préparation synthétique des hydrocarbures en partant de CO et H<sup>2</sup> en faisant agir un catalyseur de cobalt supporté sur un kieselguhr, considéré jusqu'à présent comme convenant à cette opération (essai a) d'une part, puis sur l'oxyde d'aluminium (essai b) d'autre part, tandis qu'un troisième essai (essai c) fait apparaître l'amélioration de ce dernier catalyseur en mettant une partie du cobalt sous forme de silicate.

Le catalyseur de l'essai a a été préparé en chauffant à 95° C une solution de nitrate de cobalt, de magnésium et de thorium contenant par litre 40 g de cobalt, et pour 100 parties en poids de cobalt, 10 parties d'oxyde de magnésium et 5 parties en poids d'oxyde de thorium, en la versant dans une solution de carbonate de sodium contenant 104 g par litre et ayant également été chauffée à 95° C, puis en l'agitant pendant une demi-minute. Pendant qu'on agite vigoureusement, on ajoute 200 parties en poids de kieselguhr pour 100 parties en poids le cobalt en une minute et demie et on continue à agiter pendant une demi-minute à une minute de plus et on filtre ensuite aussi rapidement que possible. Dans un intervalle de quinze minutes, on lave le précipité avec de l'eau distillée à 95° C. On dessèche le gâteau de filtrage par aspiration, jusqu'à ce qu'il se forme une substance pouvant être moulée en boudin par une presse à boudiner.

On sèche les boudins à une température ne dépassant pas 105° C, puis on les fragmente en morceaux de 5 mm.

La composition du kieselguhr choisie était la suivante :

SiO <sub>2</sub> , 78,8 % ;	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 0,82 % ;	100
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2,5 % ;	
CaO, 7,5 % ;	
MgO, 7,5 % ;	
H <sub>2</sub> O et CO le complément.	

On élimine CaO existant sous forme de  $\text{CaCO}_3$ , à l'aide d'acide acétique et la surface du kieselguhr est alors de  $14 \text{ m}^2$  par gramme (mesurée par le procédé de Emmett, Brunauer et Teller, décrit dans le Journal American Chemical Society, 60, page 309, 1938) et son poids apparent de 320 g par litre.

Le catalyseur de l'essai b a été préparé de la même manière, à la seule différence près qu'on a employé à titre de support 875 parties en poids d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  alpha pour 100 parties en poids de cobalt.

Pour préparer le catalyseur contenant du silicate de cobalt de l'essai c, une partie de la soude servant à la précipitation a été remplacée par du métasilicate de sodium, en remplaçant ainsi 20 et 10 parties en poids respectives de la soude par le sodium du métasilicate.

La réduction par l'hydrogène a été effectuée de façon à obtenir environ 60 % du cobalt à l'état de métal.

La synthèse des hydrocarbures à l'aide des catalyseurs préparés de cette manière a été effectuée à une température d'environ  $185^\circ \text{C}$ , sous une pression d'une atmosphère, avec un gaz se composant de CO et de  $\text{H}_2$  en proportion de 1 : 2, outre un certain pourcentage de substance de mélange. Le débit du gaz était d'un litre par gramme de cobalt et par heure. On a obtenu le résultat suivant :

Essai a. — La concentration a atteint 88 % au bout de trente heures, puis a diminué lentement et d'une manière continue, en atteignant une valeur de 82 % au bout de plus de trois cents heures. Le rendement initial en produits normalement liquides a atteint  $124 \text{ g}$  par  $\text{m}^3$  de gaz de synthèse et a diminué progressivement à  $116 \text{ g}$  ;

Essai b. — Au bout de vingt heures, la concentration a atteint 85 % et a diminué ensuite à moins de 50 % au bout de cent heures.

Après régénération par l'hydrogène, la contraction a atteint de nouveau 80 %, mais a diminué ensuite encore plus rapidement que pendant la première période ; au bout de cent heures, elle avait diminué à 30 %.

Le rendement en produits normalement liquides a diminué de 70 à 56 g pendant la

première période et à moins de  $40 \text{ g}$  par  $\text{m}^3$  de gaz de synthèse pendant la seconde période de cent heures :

Essai c. — En ajoutant 28 parties en poids de  $\text{SiO}_2$  pour 100 parties en poids de Co au catalyseur, on a obtenu un catalyseur donnant les résultats suivants :

Au bout de vingt heures, la contraction a atteint 85 % et est restée absolument constante à 83 % pendant trois cents heures après une légère diminution initiale ;

Le rendement en produits normalement liquides s'est maintenu d'une manière constante à une valeur de  $110 \text{ g}$  ;

En présence d'un catalyseur contenant 14 parties en poids de  $\text{SiO}_2$ , on a obtenu un rendement diminuant d'un maximum de  $130 \text{ g}$  à  $110 \text{ g}$ , la contraction ayant aussi légèrement diminué d'un maximum de 85 % à 78 %.

Exemple 2. — Au cours de l'élimination de l'oxyde de carbone des gaz par hydrogénation à l'état de méthane, on a comparé les activités de deux catalyseurs consistant en oxydes de nickel et de magnésium supportés sur l'oxyde d'aluminium, avec ou sans addition de silicate de sodium à l'agent de précipitation.

Les catalyseurs ont été préparés de la manière suivante :

1° On a mélangé  $87 \text{ cm}^3$  d'une solution de nitrate de nickel contenant  $115 \text{ mg}$  de nickel par  $\text{cm}^3$  et  $15,8 \text{ cm}^3$  d'une solution de nitrate de magnésium contenant  $95 \text{ mg}$  d'oxyde de magnésium par  $\text{cm}^3$  et on a ajouté une quantité d'eau distillée suffisante pour que le volume du mélange atteigne  $125 \text{ cm}^3$ . Après avoir chauffé à la température d'ébullition une solution de  $32 \text{ g}$  de sodium dans  $125 \text{ cm}^3$  d'eau, on a ajouté rapidement cette solution bouillante. Puis on a ajouté à la solution  $21 \text{ g}$  d'oxyde d'aluminium alpha préparé en partant de l'albumine activée, en la chauffant à  $1.200^\circ \text{C}$  pendant dix heures. Au bout de cinq minutes, on a aspiré le liquide puis on a lavé le produit pendant dix minutes avec 12 litres d'eau bouillante. Après avoir formé des boullins à la presse et les avoir séchés à  $110^\circ \text{C}$ , on a réduit le catalyseur à  $350^\circ \text{C}$  pendant deux heures et demie ;

2° Le catalyseur contenant du silicate a

été préparé de la même manière que ci-dessus, sauf que la précipitation a été effectuée à la température d'ébullition avec une solution de 7,4 g de métasilicate de sodium et de 25,6 g de carbonate de sodium dans 125 cm<sup>3</sup> d'eau.

Pour empêcher la floculation du kieselguhr dans la solution de silicate de sodium et de carbonate de sodium, on a ajouté la solution de silicate de sodium à celle de carbonate de sodium un instant avant la précipitation.

On a obtenu les résultats suivants :

Série d'essais A. — La composition du gaz d'éclairage à transformer était la suivante : 2,5 % CO<sup>2</sup>, 1 % O<sup>2</sup>, 17 % CO, 63 % H<sup>2</sup>, 9 % CH<sup>4</sup>, le complément N<sup>2</sup>.

La teneur en soufre était inférieure à 1 mg par m<sup>3</sup>. On a fait passer ce gaz sur le catalyseur 1, avec un débit de 540 vol/vol de catalyseur par heure (= 6,5 litres de gaz par gramme de nickel et par heure). Aucune transformation ne s'est produite à une température inférieure à 230° C et la contraction a atteint environ 12 % à 234° C. Le gaz contenait finalement 12 % de CO et 15 % de CH<sup>4</sup>. La chambre de réaction a dû être chauffée à 260° C pour obtenir une contraction de 60 %. Le gaz contenait finalement 1 % de CO et 76 % de CH<sup>4</sup>.

Au cours du même essai effectué en présence du catalyseur 2, aucune réaction ne s'est accomplie à 185° C, mais la chambre de réaction étant chauffée à 200° C, l'hydrogénation a été totale avec un débit de 540 vol/vol de catalyseur par heure (= 6,05 litres de gaz par gramme de nickel et par heure).

Il en résulte de ce qui précède que le catalyseur contenant du silicate est plus actif à une température plus basse que le catalyseur n'en contenant pas et de plus il est remarquable qu'avec le premier on obtient une transformation complète à la température initiale, à l'encontre du résultat obtenu avec le second.

Série d'essais B. — Le gaz de la charge consistait en un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène se composant de : 0,5 % CO<sup>2</sup>, 10 % CO, 87 % CH<sup>4</sup>, le complément N<sup>2</sup>, O<sup>2</sup> et des hydrocarbures saturés.

Aucune réaction ne s'accomplit à 195° C en présence du catalyseur 1. La température

étant de 210° C dans la chambre de réaction, la contraction atteint 6,8 % et à une température de 236° C, 33 %. Le gaz contenait finalement 0,5 % CO et 19 % CH<sup>4</sup>. Le débit du gaz est resté constant à une valeur de 555 vol/vol de catalyseur et par heure (= 6,7 litres de gaz par gramme de nickel et par heure).

Le débit de gaz étant de 1.140 vol/vol de catalyseur et par heure, (= 12,7 litres de gaz par gramme de nickel et par heure) et la température de 226° C dans la chambre de réaction, la contraction a atteint 36 %. Le gaz contenait finalement 0,4 % CO et 19 % CH<sup>4</sup>.

Le débit étant de 278 vol/vol de catalyseur et par heure, (= 3,341 litres de gaz par gramme de nickel et par heure) et la température de 225° C, la concentration a atteint 33 % et le gaz contenait finalement 0,6 % CO et 17 % CH<sup>4</sup>.

Avec le catalyseur 2, le même mélange de gaz et un débit de 555 vol/vol de catalyseur et par heure, (= 6,2 litres de gaz par gramme de nickel et par heure) la contraction était de 9 % à 196° C et le gaz final se composait de 8 % CO et 3 % CH<sup>4</sup>.

La température étant de 200° C dans la chambre de réaction, la contraction était de 35 % et le gaz final contenait 0,3 % CO et 18,5 % CH<sup>4</sup>.

Le débit étant de 1.110 vol/vol de catalyseur et par heure (= 12,4 litres de gaz par gramme de nickel et par heure), la contraction a atteint 35 % à une température de 199° C dans la chambre de réaction et le gaz final contenait 19 % CH<sup>4</sup> et 0,4 % CO.

Il ressort des essais qui précèdent que le catalyseur contenant un silicate est beaucoup plus actif que celui qui n'en contient pas.

#### RÉSUMÉ.

Procédé de préparation de composés carbonés tels que les hydrocarbures et leurs dérivés oxygénés, en particulier les aldéhydes et les alcools, en traitant les oxydes du carbone par l'hydrogène, s'il y a lieu en présence de composés carbonés, tels que des oléfines, à température élevée et en présence d'un catalyseur ne contenant en principe pas de silicates alcalins, c'est-à-dire en contenant moins de 2 % (calculés à l'état de carbonate

alcalin du poids total du catalyseur) et qui contient un métal du huitième groupe de la table périodique des éléments obtenu par réduction, avec ou sans support, qui ne contribue pas d'une manière appréciable à la formation de silicate avec le métal catalytiquement actif, caractérisé par les points suivants, séparément ou en combinaisons :

1° Au cours de la préparation du catalyseur, le métal du huitième groupe est mis en partie sous forme de silicate et en partie sous forme de composé basique facile à réduire;

2° Le catalyseur contient moins de 1 % de silicate alcalin;

3° Ce catalyseur est un catalyseur contenant du cobalt;

4° On emploie, à titre de support, du kieselsuhr aggloméré, de l'oxyde d'aluminium, du carborundum, du silicate de magnésium, du carbonate de magnésium ou du sulfate de baryum;

5° Le silicate du métal du huitième groupe est obtenu par précipitation d'un sel de ce métal avec un silicate alcalin tel que le verre soluble;

6° On prépare le catalyseur en précipitant

0,5 à 60 % et de préférence 5 à 30 % du métal du huitième groupe sous forme de silicate;

7° Le catalyseur est appliqué à l'état fluidifié;

8° On l'emploie sous forme de particules moulées telles qu'on les obtient avec une presse à boudiner ou une machine à faire des boulettes;

9° On emploie les particules moulées dans la synthèse en phase liquide;

10° Les substances de support catalytique sont des substances possédant une bonne conductibilité calorifique, telles que les métaux, sous forme de poudre ou de grains;

11° Le procédé s'applique aux gaz contenant de l'oxyde de carbone, tels que le gaz d'éclairage, pour les débarrasser de l'oxyde de carbone par transformation en méthane en présence de l'hydrogène et de préférence en employant un catalyseur de nickel.

Société dite :

N. V. DE BATAAFSCHE PETROLEUM  
MAATSCHAPPIJ.

Par incorporation :

P. REGIMBEAU.