



Procédé d'augmentation du rendement en paraffine dans l'hydrogénation de l'oxyde de carbone. (Invention : H. KÖLBEI et R. LANGHEIM.)

Société dite : STEINKOHLBERGWERK-RHEINPREUSSEN résidant en Allemagne.

Demandé le 8 octobre 1951, à 14^h 45^m, à Paris.

Déposé le 10 juin 1953. — Publié le 10 novembre 1953.

La présente invention concerne un procédé tendant à maintenir ou même à augmenter fortement, dans l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, en présence d'un catalyseur au fer, le rendement en paraffine obtenu au début du fonctionnement. Sous le nom de paraffine, on doit comprendre des hydrocarbures de poids moléculaire élevé, qui sont solides à la température normale.

On sait que la formation de paraffine dans l'hydrogénation de l'oxyde de carbone par catalyse dépend de la teneur alcaline du catalyseur au fer, le rendement en paraffine augmentant jusqu'à un certain degré avec la quantité d'alcali. Malheureusement, la formation de paraffine diminue au fur et à mesure que le fonctionnement se prolonge. Ceci est constaté avec une intensité particulière lorsque l'opération se fait à la pression normale.

On a essayé de remédier à cet inconvénient dans le fonctionnement à pression moyenne, en traitant le catalyseur à l'oxygène dès que la formation de paraffine baisse sensiblement. Ce procédé paraît avoir apporté certains résultats, mais il présente ce désavantage qu'il faut réduire de nouveau ou reformer chaque fois le catalyseur, opération qui comporte des pertes de temps et de gaz.

Ce procédé n'est pas applicable dans le traitement à la pression normale, parce qu'une fois qu'il a été traité à l'oxygène, le catalyseur ne peut pas être régénéré de nouveau par reformation.

Or, on a découvert que le catalyseur au fer ne ralentit pas sa production de paraffine, tant à la pression normale qu'à une pression moyenne, si on lui ajoute de temps à autre des composés alcalins, en cours de fonctionnement. On combine ceci avantageusement avec une extraction; c'est-à-dire qu'on ajoute un composé alcalin à l'agent d'extraction, après que le plus gros de la quantité de paraffine a été extrait. On doit alors attacher une importance particulière à ce que le composé alcalin, s'il n'est pas soluble dans l'agent d'extraction, soit pulvérisé le plus finement possible et que la suspension d'agent d'extraction et de composé alcalin présente une

grande stabilité (par exemple, par emploi d'ultra-son lors de la préparation de la suspension) parce que l'efficacité du procédé conforme à la présente invention en dépend dans une large mesure. Plus le composé alcalin est finement pulvérisé et plus la suspension est stable, plus intensive sera aussi l'alcalinisation ultérieure; en cas de pulvérisation trop grossière et de sédimentation trop rapide du composé alcalin, en effet, la plus grande partie de celui-ci se dépose sur le catalyseur de sorte que, dans les premières couches du catalyseur il pénètre peu de composé alcalin, et pas du tout dans la plus grande partie du catalyseur. Pour répondre au but poursuivi, l'alcali destiné à la réalcalinisation doit être employé dans un état pulvérulent assez fin pour que la suspension de l'alcali dans l'agent d'extraction ne se sédimente qu'à 80 % dans le délai d'une heure et, de préférence à moins de 50 %. Les composés alcalins appropriés à cette fin sont les oxydes, hydrates, carbonates, hydrocarbonates, phosphates, silicates et borates du sodium et du potassium et en outre des composés alcalins organiques tels que les alcoolates, formiates ou acétates alcalins ou les sels alcalins des acides organiques supérieurs, comme les savons.

Avec cette réalcalinisation, on peut non seulement empêcher la formation de paraffine de rétrograder au cours du fonctionnement, mais on a également le moyen d'amener à un rendement plus élevé en paraffine des catalyseurs au fer qui n'en forment d'abord pas beaucoup, en leur ajoutant après coup une certaine quantité d'alcali.

Le procédé conforme à la présente invention sera expliqué plus en détail à l'aide des exemples suivants :

Exemple 1. — Un catalyseur au fer précipité à la soude et qui, à côté d'alcali et de cuivre, contient encore du magnésium comme activateur et de la terre d'infusaires (kieselguhr) comme support est mis en fonctionnement avec du gaz à l'eau, à 230° sous la pression normale, avec une vitesse spatiale de 70 m³ (normal) par heure et par mètre cube

de l'espace du catalyseur. Après trois cent quarante-cinq heures, on procède à une première extraction et le fonctionnement est immédiatement poursuivi dans les conditions précédentes. Le rendement en paraffine jusqu'à la trois cent quarante-cinquième heure s'élève à 35,7 % de la totalité des produits. On renouvelle l'extraction après la six cent cinquième heure. Les rendements en paraffine de la

trois cent quarante-sixième à la six cent cinquième heure de fonctionnement et de la six cent sixième à la huit cent quatre-vingt seizième sont de 27,5 et de 24,2 % respectivement. Par contre, ainsi qu'il résulte du tableau I et de la description suivante, il se forme une quantité totale de paraffine à peu près constante quand le catalyseur est traité selon la présente invention.

TABLEAU I.

Formation de paraffine sans et avec traitement conforme à l'invention du catalyseur au fer en cas de fonctionnement à la pression normale

| FORMATION DE PARAFFINE | | | |
|--------------------------|----------------------------|--------------------------|----------------------------|
| SANS RÉALCALINISATION | | AVEC RÉALCALINISATION | |
| Heures de fonctionnement | Paraffine au total en % | Heures de fonctionnement | Paraffine au total en % |
| I - 345 | 35,7 | I - 374 | 34,9 |
| 348 - 605 | 27,5 | 375 - 624 | 36,2 |
| 606 - 896 | 24,2 | 625 - 915 | 34,1 |

Le même catalyseur est mis en service dans les conditions déjà indiquées et, après la trois cent soixante-quatorzième heure de fonctionnement, on procède à une extraction avec de l'essence lourde. Une fois retirée la plus grande partie de la paraffine, on emploie pour l'extraction du reste une essence lourde dans laquelle est en suspension du carbonate de potassium finement pulvérisé. L'extraction terminée, le catalyseur est remis en fonctionnement dans les conditions précédentes. Le rendement en paraffine dans la première période de fonctionnement correspond à 34,9 % de la totalité des produits. Après six cent vingt-quatre heures de fonctionnement, on procède de nouveau comme dans la première extraction conforme à la présente invention. Les rendements en paraffine dans la deuxième et

dans la troisième périodes de fonctionnement sont respectivement de 36,2 et 34,1 %. Il est donc possible de conserver ainsi par réalcalinisation la quantité de paraffine qui se forme au début.

Exemple 2. — Un catalyseur au fer précipité, qui contient de la dolomie comme support, est mis en fonctionnement sous une pression absolue de 11 atmosphères à 214° avec un gaz de synthèse dont le rapport H^2/CO est égal à 1,7, avec une vitesse spatiale de 600. Après la mille trente-septième et la mille huit cent soixante-quinzième heure de fonctionnement, on procède à l'extraction du catalyseur. En trois périodes de fonctionnement allant jusqu'à la deux mille cinq cent cinquante-huitième heure, il se forme les quantités de paraffine figurant au tableau 2.

TABLEAU II.

Formation de paraffine sans et avec traitement selon la présente invention du catalyseur au fer sous pression moyenne

| FORMATION DE PARAFFINE | | | |
|--------------------------|----------------------------|--------------------------|----------------------------|
| SANS RÉALCALINISATION | | AVEC RÉALCALINISATION | |
| Heures de fonctionnement | Paraffine au total en % | Heures de fonctionnement | Paraffine au total en % |
| I - 1037 | 28,7 | I - 275 | 30,5 |
| 1038 - 1875 | 24,2 | 276 - 995 | 38,5 |
| 1876 - 2558 | 21,8 | 996 - 1668 | 41,2 |
| | | 1669 - 2124 | 39,4 |
| | | 2125 - 2678 | 38,9 |

Il résulte de ce tableau que le même catalyseur, placé dans les mêmes conditions de fonctionnement,

fournit un rendement en paraffine beaucoup plus grand quand on procède à son extraction plus sou-

vent et, en même temps, à une réalkalinisation selon la présente invention.

RÉSUMÉ

Procédé d'augmentation du rendement en paraffine dans l'hydrogénation de l'oxyde de carbone en présence de catalyseur au fer, caractérisé par les points suivants, séparément ou en combinaisons :

- 1° Le catalyseur au fer se trouvant déjà en fonctionnement depuis un certain temps est réalkalinisé;
- 2° L'alcali utilisé à cette réalkalinisation est ajouté à l'agent d'extraction;

3° Ledit alcali est employé dans un état pulvérulent assez fin pour que la suspension de cet alcali dans l'agent d'extraction ne se sédimente pas à plus de 80 % dans le délai d'une heure, et, de préférence, à moins de 50 %.

Société dite :

STEINKOHLENBERGWERK-RHEINPREUSSEN.

Par procuration :

SIMONNE, RINDY, BLUNDELL & PONT.