

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

2887

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 802.536

Procédé catalytique pour la réalisation de synthèses organiques.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 3 mars 1936, à 16^h 1^m, à Paris.

Délivré le 13 juin 1936. — Publié le 7 septembre 1936.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 20 mars 1935. — Déclaration du déposant.)

Dans la réalisation d'un certain nombre de synthèses de composés organiques, on constate des dérangement notables dus à la grande activité initiale des catalyseurs utilisés. Il faut, en particulier, lorsqu'il s'agit de la formation d'hydrocarbures à partir d'oxydes de carbone et d'hydrogène, à cause de la grande activité initiale des catalyseurs utilisés, prendre des mesures par lesquelles la mise en pratique industrielle est fortement gênée. C'est ainsi qu'il faut appliquer le procédé, au début, à des températures de beaucoup inférieures à la température normale d'opération. Même lorsque l'on débute avec autant de précautions, on ne peut empêcher complètement la formation de méthane. On risque encore toujours que la température ne s'élève subitement par suite d'une trop grande activité du catalyseur, de sorte que ce dernier devient inutilisable parce qu'il est brûlé et détruit.

Un autre inconvénient dans la réalisation de synthèses de composés organiques au moyen de catalyseurs très actifs est dû aussi à ce que la préparation et l'utilisation des catalyseurs, qui ont fréquemment des propriétés pyrophoriques, exigent des mesures de précaution particulières, qu'il faut naturellement appliquer aussi pendant l'introduction, dans les récipients de réaction, des

catalyseurs prêts à fonctionner. En général, on sera obligé de placer les installations servant à fabriquer les catalyseurs au voisinage des chambres de réaction, tandis que la fabrication du catalyseur dans le récipient de réaction lui-même entraîne une interruption désagréable du service, chaque fois que l'on remplace le catalyseur.

La présente invention permet d'éviter tous les inconvénients mentionnés plus haut; pour cela, il suffit de réduire momentanément la grande activité initiale des catalyseurs en ajoutant à ceux-ci, avant, pendant ou après leur fabrication, des hydrocarbures ou mélanges d'hydrocarbures naturels ou synthétiques liquides, ou leurs dérivés. Au lieu de ces corps, on peut utiliser aussi des corps solides, à condition de les appliquer fondus ou dissous. Les produits de la réaction conviennent eux-mêmes très bien. Quant aux catalyseurs à utiliser dans l'application du procédé en question, on peut les obtenir par imprégnation au moyen des liquides mentionnés plus haut ou par délayage dans ces liquides. C'est ainsi, par exemple, que le catalyseur peut être introduit dans la chambre de réaction sous forme de suspension. On élimine ensuite l'excès de liquide en le laissant simplement s'égoutter. Quant à la partie qui reste dans la masse du

5 catalyseur, elle est entraînée graduellement au dehors par les gaz ou vapeurs qui traversent la chambre de réaction.

On a constaté qu'il convient d'utiliser, 5 pour imprégner ou délayer le catalyseur, un mélange d'hydrocarbures dont une partie a un point d'ébullition inférieur à celui de l'autre, par exemple un mélange d'huile et d'essence de pétrole. Après le traitement du 10 catalyseur par le mélange d'hydrocarbures, on évapore l'essence en faisant passer un courant de gaz, et on la récupère de façon appropriée, par exemple au moyen de char- 15 bon actif. Cette opération a pour effet que le catalyseur n'absorbe qu'une petite quantité d'huile. On peut aussi opérer avantageusement en prenant le catalyseur réduit et en le refroidissant dans un courant de gaz inertes, tels que l'azote, le méthane, l'éthane, 20 l'anhydride carbonique ou des gaz qui contiennent, par exemple le gaz final de la réaction dans la synthèse de l'essence, et en le traitant ensuite par un mélange d'hydrocarbures contenant des éléments ayant un 25 point d'ébullition peu élevé. Pendant son refroidissement, le catalyseur se charge des gaz cités plus et il ne peut, par conséquent, absorber autant de mélange d'huile que si le catalyseur encore très chaud était imbibé 30 d'huile sans avoir été au préalable chargé de gaz. Dans la réalisation de synthèses organiques, telles que celle de l'essence, par conversion d'oxydes de carbone à l'aide de l'hydrogène, l'application du catalyseur traité 35 suivant le procédé en question assure des avantages très considérables. C'est ainsi que l'on n'a plus besoin d'aucun long traitement préalable du catalyseur après son introduction dans le four de synthèse; au contraire, 40 la réaction désirée peut être réalisée immédiatement. Par suite de l'imprégnation du catalyseur au moyen de matières d'addition, par exemple d'hydrocarbures de la paraffine, la réaction commence d'abord doucement, 45 après quoi la réaction s'accélère à mesure que les matières d'addition sont entraînées par les gaz et vapeurs en circulation. Ceci supprime le risque extrêmement grand d'une surchauffe initiale, et, le cas échéant, d'une 50 destruction du catalyseur par brûlage. En outre, le rendement est sensiblement augmenté, en ce qui concerne les essences cher-

chées, parce que la formation de méthane qui, autrement, se produit toujours au début, est sensiblement restreinte et que les autres 55 réactions secondaires sont également réduites. L'efficacité et les conditions de marche optima de chaque charge peuvent être déterminées exactement avant l'introduction dans le four de synthèse. On obtient une 60 simplification notable des conditions industrielles du fonctionnement par suite de ce que le traitement préalable, par exemple une réduction des catalyseurs pour de nombreux fours de synthèse, même s'ils sont très éloi- 65 gnés les uns des autres, peut avoir lieu dans un appareil commun et simple, à fonctionnement continu, à condition d'utiliser des hydrocarbures fondus ou dissous, tels que de la paraffine, entourant le catalyseur d'une 70 enveloppe protectrice à la température ordinaire.

Le procédé en question ne nuit, en aucune façon, à la grande activité des catalyseurs. Seule, l'action nuisible de la grande activité 75 initiale, est éliminée par l'addition de matières. Après l'élimination des matières ajoutées, la synthèse des composés organiques recherchés se déroule ensuite dans des conditions telles que le catalyseur exerce toute son 80 activité.

Le procédé en question assure des avantages particuliers lorsque la température de réduction du catalyseur est sensiblement supérieure à la température de régime ulté- 85 rieure dans la réalisation de synthèses, comme c'est le cas, par exemple, pour les catalyseurs au nickel dans la synthèse de l'essence. Jusqu'ici, dans la synthèse de l'essence au moyen de catalyseurs au nickel, on 90 rencontrait des difficultés particulières parce qu'il fallait chauffer le four de synthèse, dans la phase de préparation du catalyseur, sensiblement au-dessus de la température de marche, ce qui, industriellement, n'était 95 réalisable que très difficilement ou pas du tout dans bien des cas. Par contre, l'introduction, dans le four de synthèse, d'un catalyseur extrêmement sensible à l'air, préparé dans un four particulier, exigeait des me- 100 surcs de précaution particulières. Ces difficultés sont supprimées lorsqu'on effectue la synthèse de l'essence par le présent procédé au moyen de catalyseurs au nickel.

Exemples de réalisation :

Exemple 1. — Prendre, en parties égales, de la terre d'infusoires et du carbonate de cobalt avec de petites quantités d'additions 5
5 activantes, et les mélanger avec une quantité telle d'une solution, dans de l'essence, d'une paraffine ayant un point de fusion de 40°, qu'il reste dans la masse du catalyseur, après l'évaporation de l'essence, 5 % de paraffine, 10
10 rapportée à la masse du catalyseur. Moudre cette masse sur une presse à excentrique eu comprimés de 4 mm. de diamètre et de 4 mm. de hauteur. L'addition de paraffine facilite sensiblement la compression; le rem- 15
15 plissage des matrices est plus uniforme; la matière n'adhère pas aux parois en métal et les comprimés sont plus fermes et conservent mieux leur forme, pour la même épaisseur, que lorsqu'on n'ajoute pas de paraffine.

20 Prendre les comprimés obtenus et les introduire dans un four de synthèse, et les y réduire comme d'habitude par de l'hydrogène à 200° environ. La paraffine en excès qui n'est pas retenue par la surface du cata- 25
25 lyseur tombe goutte à goutte du catalyseur déposé sur des plaques formant tamis. Le mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène destiné à être converti est ensuite introduit dans le four de synthèse. La réaction entre 30
30 l'oxyde de carbone et l'hydrogène commence lentement, même lorsqu'on applique immédiatement la température normale de fonctionnement. Lorsque la réaction est amorcée, les gaz et vapeurs en circulation entraînent 35
35 continuellement des parties des matières d'addition, c'est-à-dire de la paraffine et de l'huile de paraffine contenues dans le récipient de réaction. Lorsque la totalité des matières d'addition a été entraînée, la réaction se déroule dans toute son intensité. 40
40 L'activité du catalyseur n'est réduite en rien par la présence momentanée des matières d'addition. On a simplement évité une action nuisible de la grande activité initiale, 45
45 de sorte qu'on évite toute surchauffe nuisible et par conséquent toute formation exagérée de méthane. Avec le catalyseur décrit, la mise en route a lieu avec le gaz de synthèse sans mesures de précaution longues et compliquées et avec le maximum de sûreté. 50
50

Au lieu de faire des comprimés, de la façon décrite plus haut, au moyen d'une

solution de paraffine dans de l'essence, on peut aussi utiliser, par exemple, des grains pouvant être obtenus à partir des matières 55
55 premières par traitement de celles-ci à l'aide d'une petite quantité d'huile de paraffine dans un tambour rotatif. A cet effet, on comprime préalablement la matière première, par exemple, après quoi et le cas échéant 60
60 après l'avoir concassée, on la fait passer sous pression à travers un tamis ayant une grosseur de mailles correspondant à la grosseur de grain désirée. Le mélange ainsi obtenu, de grains et de matière pulvérulente, 65
65 est traité pendant un certain temps dans un tambour tournant lentement et qui n'est rempli que partiellement. En insufflant de l'huile de paraffine finement divisée, on fait disparaître la matière pulvérulente, de sorte 70
70 que le tambour ne contient plus, finalement, que de petits grains uniformes. L'addition d'huile a pour effet que les particules adhèrent les unes aux autres. Ce mode de traitement permet ainsi l'imprégnation de la masse 75
75 au moyen d'hydrocarbures, ainsi que leur granulation sans production de poussière.

Exemple 2. — Dans une solution de nitrate de nickel contenant une petite addition de nitrate d'aluminium, on précipite, par un 80
80 petit excès de carbonate de soude, sur de la terre d'infusoires, un carbonate de nickel finement divisé. Le précipité ainsi formé contient de la terre d'infusoires et du nickel dans la proportion de 2:1. On lave le précipi- 85
85 té avec de l'eau, on le sèche et après le séchage on le concasse pour le réduire en grains. On réduit le grain par de l'hydrogène à 450° dans un four rotatif. On reprend la masse réduite, on l'introduit dans de la 90
90 paraffine fondue, en l'absence d'air ou de gaz contenant de l'oxygène, on l'en imprègne et on la débarrasse finalement de l'excès de paraffine. Après refroidissement la masse 95
95 granuleuse est dure et de forme stable, et entièrement insensible à l'air. Elle peut être, sans mesures de précaution particulières, conservée, transportée à volonté et introduite dans les fours de synthèse suivant les besoins. 100
100

Après introduction dans les fours de synthèse, on effectue la conversion de la façon décrite précédemment, à une température de 200°.

RÉSUMÉ.

Procédé catalytique pour la réalisation de synthèses organiques, en particulier pour la conversion d'oxydes de carbone et d'hydrogène à une température élevée, le cas échéant sous pression, procédé caractérisé par l'application de catalyseurs auxquels on ajoute, avant, pendant ou après leur fabrication, des hydrocarbures ou mélanges d'hydrocarbures naturels ou synthétiques ou leurs dérivés, ou d'autres matières réduisant momentanément l'activité initiale, et de préférence des produits d'une conversion précédente, liquides, fondus ou dissous, les matières d'addition étant destinées à être entraînées par les gaz ou vapeurs en circulation après l'amorçage de la réaction.

Ce procédé peut être caractérisé, en outre, par les points suivants, ensemble ou séparément :

a. On applique un catalyseur comportant une enveloppe protectrice et obtenu par traitement à l'aide d'hydrocarbures ou de mélanges d'hydrocarbures, ou de leurs dérivés, fondus mais solides à la température ordinaire, par exemple de paraffine;

b. On ajoute, au catalyseur, des quantités telles de matières d'addition liquides, qu'on puisse déplacer et introduire les masses de catalyseurs sous forme de suspension dans le récipient de réaction;

c. On élimine l'excès de matière addition liquide, fondue ou en solution, en le laissant goutter ou d'une façon analogue.

Société dite :

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par présentation :

Société BRANDB, SIMONSON et RING.