

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 824.893

3681

Procédé de fabrication de paraffine.

Société dite : STUDIEN- UND VERWERTUNGS G. m. b. H. résidant en Allemagne.

Demandé le 28 juillet 1937, à 16^h 24^m, à Paris.

Délivré le 18 novembre 1937. — Publié le 17 février 1938.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 1^{er} août 1936. — Déclaration du déposant.)

La présente invention a pour objet un procédé d'obtention préférentielle, à partir de gaz contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, de paraffine solide à la température ambiante, ce procédé étant caractérisé par le fait que l'on fait passer les gaz de départ contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, à des pressions qui sont des multiples de la pression atmosphérique, et à des températures inférieures à 250°, sur des catalyseurs au cobalt montés fixes et imprégnés de paraffine solide à la température ambiante, sans que la paraffine remplisse les cavités qui se trouvent entre les différentes parcelles de catalyseur et caractérisé, en outre, par le fait que le catalyseur est disposé de façon que la paraffine qui se forme puisse s'en détacher continuellement en tombant goutte à goutte.

On sait généralement que des hydrocarbures aliphatiques, ayant les points d'ébullition les plus divers, y compris la paraffine solide, se forment au cours de la synthèse de l'essence, effectuée à la pression atmosphérique suivant le brevet allemand 484.337 du 29 juillet 1925, à l'aide de catalyseurs très actifs contenant des métaux du huitième groupe du système périodique, à partir de gaz contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène. La quantité de paraffine varie entre 1 et 10 % suivant les condi-

tions de l'expérience, c'est-à-dire qu'elle est proportionnellement bien inférieure à celle des autres produits de la réaction. De beaucoup la majeure partie des produits de la réaction sortent ainsi de la chambre de réaction sous forme de vapeur ou de gaz. Les quantités relativement petites de paraffine qui restent sur le catalyseur sont retirées de celui-ci par extraction ou par d'autres moyens connus, à la fin d'une période d'essai, c'est-à-dire après plusieurs semaines ou plusieurs mois.

On connaît, en outre, des réactions catalytiques d'oxyde de carbone et d'hydrogène sous pression, effectuées sur des catalyseurs au fer. Ces réactions ont été effectuées aussi bien dans des tubes de réaction verticaux que dans des tubes horizontaux. On n'a pas constaté de production préférentielle de paraffine comme produit de la réaction. Les catalyseurs au fer utilisés pour ce mode opératoire ne conviennent pas pour produire d'importantes quantités de paraffine industriellement et de façon continue.

En outre, on a déjà fait réagir aussi de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène sur des catalyseurs au cobalt, sous une pression élevée, par exemple, à 5 ou 80 atm. En effectuant ces essais, on a bien pensé à la possibilité d'une production de paraffine, sans toutefois obtenir principalement de la paraf-

fine dans les conditions utilisées pour la réaction; au contraire, les produits obtenus par la réaction étaient des hydrocarbures liquides ou gazeux. Ainsi qu'on l'a déjà fait ressortir dans le préambule, il est indispensable, pour amorcer la formation désirée de paraffine, que le catalyseur soit imprégné de paraffine de façon telle que les cavités qui se trouvent entre les différentes parcelles du catalyseur ne soient pas remplies de paraffine; on peut, ou bien partir de suite d'un catalyseur imprégné, ou bien laisser le catalyseur s'imprégner de lui-même au cours de la synthèse. Dans ce dernier cas, la période de mise en route est de plusieurs jours et, pendant cette période, le catalyseur est transformé de façon que son état le rende particulièrement propre à favoriser la formation de paraffine solide. Au cours de la transformation, déjà proposée auparavant, de gaz contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, sur des catalyseurs au cobalt et sous pression, les essais de pression étaient toutefois toujours interrompus au bout de quelques heures, au plus tard après une nuit, après quoi les catalyseurs étaient soumis à une oxydation par de l'air. Cette façon d'opérer alternativement avec un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène, d'une part, et de l'air, d'autre part, rendait impossible l'imprégnation du catalyseur au moyen de paraffine et par suite la production de paraffine. Il faut ajouter qu'en ce qui concerne le mode opératoire cité et par suite du fait que les produits de la réaction ne pouvaient sortir que latéralement du tube de réaction placé horizontalement, l'appareil ne semble pas précisément convenir pour l'application du procédé de l'invention, car il est essentiel, pour le mode opératoire revendiqué, que la paraffine produite au cours de la réaction puisse s'écouler du catalyseur, afin que le catalyseur ne soit pas noyé dans une mare de paraffine produite au cours de l'opération, et soustrait par suite à l'action des gaz entrant en réaction.

Dans d'autres essais relatifs au traitement catalytique de mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène sous pression élevée et sur des catalyseurs au cobalt, le catalyseur était en suspension dans l'huile. Dans ce cas, le catalyseur était dans un état tel que l'on n'a

pas observé que de la paraffine se forme de préférence. D'ailleurs, les catalyseurs au cobalt perdent aussi en peu de temps, lorsqu'ils sont en suspension dans l'huile, leur efficacité pour la formation d'autres hydrocarbures. Ce procédé ne convient donc pas pour une synthèse industrielle de la paraffine.

On peut appliquer le procédé de la présente invention en faisant passer un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène dans la proportion de 1 : 2 sur des catalyseurs au cobalt, à des températures inférieures à 250° et sous des pressions de plus de 2 atm., par exemple de 4 ou 10 ou 20 atm. et au-dessus. Il faut en outre assurer, par des dispositions, connues en soi, une bonne évacuation de la chaleur de réaction et le maintien d'une température constante. Il est essentiel que la paraffine qui se forme sur le catalyseur puisse s'écouler de celui-ci, d'une part pour qu'elle ne subisse pas une autre modification, et d'autre part pour que le catalyseur ne soit pas noyé dans une mare de paraffine se formant d'elle-même, et soustrait à l'action des gaz entrant en réaction. En outre, comme on l'a déjà dit plus haut, il est nécessaire, pour obtenir de la paraffine solide, comme on le désire, que le catalyseur soit imprégné de paraffine dès le début ou qu'il s'en imprègne lui-même pendant une période de mise en route qui dure plusieurs jours, les différentes particules du catalyseur ne subissant aucune altération ni quant à leur constitution extérieure, ni quant à leur position relative. Lorsque les pressions sont supérieures à 100 atm. il se produit une faible volatilisation du cobalt sous forme de carbonyle. Toutefois, une formation de paraffine est encore possible sous ces pressions.

Au lieu d'un mélange gazeux contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène dans la proportion de 1 : 2, on peut utiliser aussi des gaz contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène en proportion différente, ainsi que des gaz dilués par d'autres éléments constitutifs.

Les catalyseurs peuvent être, entre autres, tous les catalyseurs au cobalt ou les catalyseurs mixtes au cobalt utilisables pour la synthèse de l'essence. Pour faciliter l'écou-

lement de la paraffine. on disposera le catalyseur de préférence dans des chambres de réaction verticales, en extrayant les produits de la réaction par le fond du vase. Toutefois les chambres de réaction verticales ne sont pas une condition. On peut aussi effectuer la conversion par exemple dans des chambres obliques ou disposer le catalyseur sur des supports horizontaux, tôles perforées, tamis, etc.

Lorsqu'on opère sous une pression d'environ 5 à 20 atm. le catalyseur conserve une activité presque illimitée, contrairement à toutes les synthèses actuelles opérant avec de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène.

Exemples de réalisation :

Exemple 1. — On fait passer, sur un catalyseur au cobalt, au thorium et à la terre d'infusoire, préparé par précipitation, granulé et réduit, contenant 4 gr. de cobalt, placé sur un grillage métallique et se trouvant dans un tube à pression disposé verticalement et ouvert en bas, à une température de 190° et sous une pression de 4 atm. quatre litres (rapportés à la pression atmosphérique) par heure d'un gaz contenant 30 % d'oxyde de carbone et 60 % d'hydrogène. La contraction des gaz produite par suite de la conversion, est de 75 %. Le reste est constitué en majeure partie par de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène non convertis, ainsi que par de l'azote et des hydrocarbures gazeux. À partir du deuxième jour, le rendement en paraffine sortant du catalyseur et solide à la température ambiante est de 90 à 100 gr. par mètre cube de mélange gazeux introduit. 1 % environ de cette paraffine est insoluble dans l'éther bouillant et son point de fusion est de 110 à 114° C. Pour éviter toute accumulation de la paraffine dans le catalyseur, il faut que le tube soit maintenu, dans sa partie sortant de la zone de réaction, jusqu'à un vase servant de réservoir, à une température supérieure au point de fusion de la paraffine. Le gaz s'échappant de la réaction contient encore 20 gr. d'essence environ. L'activité du catalyseur reste la même pendant de nombreux mois.

Exemple 2. — On opère avec le catalyseur mentionné dans l'exemple 1, dans le même appareil, à la même température et avec la même quantité de gaz oxyde de carbone et

hydrogène, à 10 atm. On obtient à partir du troisième jour, avec une contraction de 76 % en chiffres ronds, par mètre cube de gaz, de 100 à 110 gr. de paraffine solide à la température ambiante. 13 % de ce produit sont insolubles dans l'éther bouillant et ont un point de fusion de 110 à 114°. Le gaz s'échappant de la réaction contient encore 20 gr. d'essence environ. L'activité du catalyseur reste inaltérée pendant des mois.

Exemple 3. — On opère avec le catalyseur mentionné dans l'exemple 1, dans le même appareil, à la même température et avec la même quantité de gaz oxyde de carbone et hydrogène, à 20 atm. On obtient, avec une concentration de 75 à 80 %, par mètre cube de gaz, en chiffres ronds 120 gr. de paraffine solide à la température ambiante. La quantité totale de paraffine brute obtenue à partir du quatrième jour, par mètre cube (120 gr. en chiffres ronds) ne fond complètement qu'au-dessus de 100° C., elle a une couleur d'un blanc pur et elle est presque inodore. 22 % de la paraffine sont insolubles dans l'éther bouillant et ont un point de fusion de 110 à 114° C. 20 % environ d'essence sont encore contenus dans le gaz d'échappement de la réaction. L'activité du catalyseur persiste pendant des mois. Si l'on extrait le catalyseur après une période de marche assez longue, on constate qu'il contient des paraffines ayant un point de fusion encore supérieur à celui qui est décrit plus haut (et que l'on connaissait en somme jusqu'ici), c'est-à-dire de 130° et au-dessus.

RÉSUMÉ.

Procédé pour produire de préférence de la paraffine solide à la température ambiante, par synthèse catalytique à partir de gaz contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène procédé caractérisé par les points suivants, ensemble ou séparément :

1° On fait passer les gaz de départ contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, à des pressions qui sont des multiples de la pression atmosphérique et à des températures inférieures à 250°, sur des catalyseurs solides au cobalt imprégnés de paraffine solide à la température ambiante, sans que la paraffine remplisse les cavités qui se trouvent entre les particules du catalyseur, le cataly-

[824.893]

— 4 —

seur étant disposé de façon que la paraffine qui se forme puisse s'en séparer continuellement en tombant goutte à goutte;

2° On sépare et l'on recueille, par extrac-

tion ou d'autres moyens connus en soi, 5
les paraffines qui s'accumulent dans les catalyseurs et qui ont un point de fusion particulièrement élevé.

Société dite :

STUDIEN-UND VERWERTUNGS G. m. b. H.

Par procuration :

Société BAIRDOR, SIMONOT et RINOT.