

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 840.568

3682

Procédé de fabrication de paraffine.

Société dite : STUDIEN UND VERWERTUNGSGESELLSCHAFT m. b. H. résidant en Allemagne.

Demandé le 11 juillet 1938, à 16^h 34^m, à Paris.

Délivré le 16 janvier 1939. — Publié le 27 avril 1939.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 30 juillet 1937. — Déclaration du déposant.)

C'est un fait très généralement connu qu'au cours de la synthèse de l'essence, effectuée à la pression atmosphérique à l'aide de catalyseurs très actifs contenant des métaux du 8^e groupe du système périodique, il se forme, à partir des gaz contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, des hydrocarbures aliphatiques ayant des points d'ébullition les plus divers, entre autres aussi de la paraffine solide. La quantité de paraffine varie entre 4 et 10 % suivant les conditions de l'essai, c'est-à-dire qu'elle reste quantitativement bien loin en arrière des autres produits de la réaction. Une grande partie, et de beaucoup la majeure partie, des produits de la réaction sort donc de la chambre de réaction sous forme de vapeur ou de gaz. Les quantités relativement petites de paraffine qui restent dans le catalyseur sont éliminées du catalyseur à la fin d'une période d'essai, c'est-à-dire après plusieurs semaines ou plusieurs mois, par extraction ou par d'autres moyens connus.

Dans la réalisation de la synthèse de l'essence on a trouvé en son temps que le moyen le plus avantageux consiste à convertir environ 1 m³ de mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène par heure pour chaque kg. de cobalt ou, ce qui revient à peu près au

même, pour chaque 10 litres de chambre de catalyse. Avec cette proportion entre la quantité de gaz à convertir et le catalyseur ou la chambre de catalyse, on peut obtenir, dans la synthèse de l'essence, au début d'une période de fonctionnement, environ 100 gr. et au bout de 6 à 8 semaines 80 gr. des produits de la réaction. Si l'on ne fait passer par heure que 50 % ou même seulement 10 % de la quantité de gaz indiquée à travers la chambre de catalyse, on obtient une légère augmentation des rendements, mais au point de vue économique cette augmentation ne semble plus pouvoir être acceptée à cause du rendement défavorable qui en résulte, quant à l'espace et au temps. La nature des produits de la réaction reste à peu près la même à la pression atmosphérique, pour une vitesse d'écoulement réduite des gaz ou pour une augmentation de la durée disponible pour les conversions. Les produits de la réaction sont constitués presque exclusivement par de l'huile, de l'essence et de la gasoline.

On a déjà fait réagir aussi de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène sur des catalyseurs au cobalt, sous une pression augmentée, par exemple à 5 ou 80 atm. En ce qui concerne les quantités de gaz à convertir, on est parti, dans ces essais, de cette consi-

Prix du fascicule : 10 francs.

dération qu'en augmentant la pression, par exemple jusqu'au quintuple, on peut faire passer à travers les appareils, par unité de temps, une quantité de gaz quintuple (mesurée à la pression atmosphérique). On s'est guidé pour cela sur des conditions analogues dans d'autres opérations. C'est pourquoi, dans tous les travaux effectués jusqu'ici, on a opéré aux pressions les plus diverses, les gaz restant à peu près pendant le même temps dans la chambre de réaction, ou bien on a opéré en vase clos, c'est-à-dire avec des gaz immobiles, ou bien on n'a pas tenu compte du tout de la durée du séjour des gaz dans la chambre de catalyse.

Le résultat de la présente invention montre qu'il pourrait être nécessaire, dans l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone sous pression, de faire en sorte que les gaz restent dans la chambre de catalyse pendant une durée déterminée, si l'on veut obtenir des rendements optima, se rapprochant de ceux de la théorie. On a trouvé que l'on est obligé, lorsque la pression augmente (contrairement à ce que l'on croyait jusqu'ici), d'augmenter la durée de séjour des gaz dans la chambre de catalyse, à peu près proportionnellement à la pression de travail. Pour obtenir des rendements optima en hydrocarbures solides, il faut donc opérer avec une durée de séjour qui est environ cinq fois plus grande à 5 atm. et environ vingt fois plus grande à 20 atm. Si la durée de séjour adoptée n'est que moitié moins grande à 20 atm. par exemple, contrairement à cette règle, les rendements diminuent déjà de 30 à 50 %, bien que la durée de séjour soit encore deux fois plus grande que la durée optima pour une pression de travail de 5 atm. En augmentant la durée de séjour des gaz sur le catalyseur au-delà de l'indication donnée par la règle ci-dessus, on n'obtient pas une amélioration telle des rendements qu'elle se justifie au point de vue économique, tandis que l'opération effectuée sur des gaz au repos donne de son côté des résultats sensiblement plus mauvais, parce que les produits qui se forment sont alors exposés trop longtemps à l'action du catalyseur. On obtient des résultats particulièrement avantageux relativement aux rende-

ments pouvant être obtenus par mètre cube de gaz initial, ainsi que relativement à la durée du catalyseur, en opérant à une pression d'environ 5 à 20 atm. avec le rapport indiqué entre la durée de séjour des gaz dans la chambre de catalyse et la pression.

Si l'on veut obtenir une évacuation de la chaleur de réaction au moyen d'un refroidissement par de l'eau, il convient d'utiliser dans la chambre de réaction, la même pression de travail que celle qui règne dans l'eau en dehors de la chambre de réaction, parce qu'alors les chambres de catalyse ne sont pas soumises à une pression, ni extérieurement, ni intérieurement, et qu'elles peuvent être faites en matières particulièrement peu coûteuses. Si le catalyseur utilisé est du cobalt, il faut opérer à des températures inférieures à 250°.

Exemple de réalisation. — Prendre un catalyseur obtenu par précipitation et constitué par du cobalt, du thorium et de la terre d'infusoires, et l'essayer d'abord quant à son efficacité, à la pression atmosphérique, avec un gaz constitué par une partie d'oxyde de carbone et deux parties d'hydrogène. On constate alors, par exemple, qu'il se produit, pour un passage de 100 litres de gaz mixte, par litre de chambre de catalyse à 190° une contraction maxima des gaz de 80 % avec formation d'hydrocarbures en majeure partie liquides. Si l'on augmente le débit des gaz, de même que si l'on augmente ou abaisse la température, les rendements sont sensiblement plus mauvais, par suite de la formation inopportune d'hydrocarbures gazeux dans un cas, et par suite d'une transformation incomplète dans l'autre. Si l'on veut maintenant produire de plus grandes quantités de paraffines solides au lieu des hydrocarbures liquides, on augmente la pression jusqu'à un multiple de la pression atmosphérique et l'on augmente également la durée de séjour des gaz dans la même proportion. Comme il est nécessaire d'augmenter lentement les températures de fonctionnement au cours d'une longue période de marche, on opère avantageusement par exemple à 180° à 10 atm. et avec une durée de séjour dix fois plus grande que lorsqu'on opère à la pression atmosphérique et à 200° à 15 atm. avec

une durée de séjour des gaz quinze fois plus grande dans la chambre de catalyse. On obtient les meilleurs rendements, c'est-à-dire environ 150 à 160 gr. par mètre

5 cube de gaz (par rapport à un mélange de 1 CO: 2 H²) à une pression de 5 à 20 atm. Après un an de marche on obtient encore à peu près 100 gr. avec le même catalyseur sans régénération de celui-ci.

10 Si l'on veut opérer à la même pression dans la chambre de catalyse et dans la chambre à eau, pour simplifier les appareils, on obtient ces rendements à des températures de 175 à 205° et avec les pres-

15 sions correspondantes de 8 à 17 atm., la durée de séjour des gaz étant de huit à dix-sept fois plus grande qu'à la pression atmosphérique.

Jusqu'à 60 % de la totalité des produits

20 de la réaction entrent en ébullition au-dessus de 300° et représentent une paraffine d'un blanc pur, inodore et solide à la température ambiante, fondant à 100° environ en donnant un produit entièrement lim-

25 pide. Les autres 40 % des produits de la réaction sont constitués par de l'huile, de l'essence et de la gazoline.

La paraffine ainsi obtenue peut être uti-

30 lisée telle quelle ou servir de base pour la fabrication des acides gras. Elle peut servir aussi à faire des oléfines et de l'essence

antidétonante par cracking, le grand rendement du procédé permettant de compenser les pertes par cracking.

RÉSUMÉ.

35

Procédé de production de paraffine solide à la température ambiante à partir de gaz contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène sur des catalyseurs au cobalt ou des catalyseurs mixtes au cobalt à des

40 pressions de 2 à 50 atm. et au-dessus, procédé caractérisé par les points suivants, ensemble ou séparément :

1° On augmente, sensiblement proportionnellement à l'augmentation de pression,

45 la durée optima déterminée à la pression atmosphérique pour le séjour des gaz;

2° On opère à une pression de 5 à 20 atm.;

3° On adopte, pour les gaz, une pression

50 telle qu'elle soit égale à la pression de saturation de la vapeur d'eau régnant à la température de la synthèse;

4° On opère à une température inférieure à 250°.

55

Société dite :

STUDIEN UND VERWERTUNGSGESELLSCHAFT
m. b. H.

Par promation :

BRANDON, SIMONOT et RING.