

MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE ET DU TRAVAIL.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.


 1706
BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 862.105

Perfectionnements à la production de supports pour catalyseurs destinés à l'hydrogénation du monoxyde de carbone.

Société dite : N. V. INTERNATIONALE KOOLWATERSTOFFEN SYNTHESE MATTSCHAPPIJ (INTERNATIONAL HYDROCARBON SYNTHESIS COMPANY) résidant aux Pays-Bas.

Demandé le 5 décembre 1939, à 17 heures, par poste.

Délivré le 22 novembre 1940. — Publié le 27 février 1941.

Pour la production de supports pour catalyseurs destinés à l'hydrogénation du monoxyde de carbone en vue de la synthèse d'hydrocarbures dont la molécule renferme plus d'un atome de carbone on emploie principalement de la terre de diatomées.

A cause des impuretés organiques et inorganiques qu'elle renferme on ne peut pas l'utiliser telle qu'elle est extraite et il est nécessaire de la raffiner. Pour la débarrasser des substances organiques on pensait jusqu'à ce jour qu'il était indispensable de la soumettre d'abord à une calcination, pour laquelle on employait des températures d'au moins 600° C. Une agglutination considérable de la grande surface de la terre de diatomées risque de se produire au cours de cette opération. En même temps une partie des impuretés organiques est ordinairement rendue insoluble. Cette calcination préparatoire de la terre de diatomées s'effectuait également jusqu'à ce jour dans les cas où l'on avait recours à un traitement acide en vue d'éliminer les substances inorganiques, en particulier les composés du fer et de l'aluminium. Toutefois, il était impossible d'éliminer la partie des impuretés organiques qui avait été rendue insoluble lors de la calcination. Un autre pro-

30
 35
 40
 45
 50
 55

cedé qu'on a utilisé pour chercher à éviter les difficultés dues à la présence d'impuretés inorganiques dans l'emploi de terres de diatomées pour la synthèse consiste à utiliser pour la calcination des températures très élevées, par exemple de 900 à 1000° C., grâce auxquelles toutes les impuretés inorganiques sont amenées à l'état pratiquement insoluble et sont par suite fixées dans la terre de diatomées. Les terres de diatomées qu'on a ainsi traitées présentent cependant encore toutes des inconvénients lorsqu'on les emploie comme supports pour des catalyseurs dans l'hydrogénation du monoxyde de carbone. L'un de ces inconvénients est que les produits qui ont subi une calcination à des températures supérieures à 600° C. donnent naissance, par suite de l'agglutination qu'ils ont subie, à des catalyseurs insuffisamment actifs. Un autre inconvénient des produits calcinés à des températures très élevées est que les constituants inorganiques fixés qui y sont présents ont un effet nuisible sur le catalyseur lors de l'hydrogénation du monoxyde de carbone.

Or on a trouvé qu'on améliore sensiblement la terre de diatomées sous le rapport de son emploi comme support de catalyseur

Prix du fascicule : 10 francs.

dans l'hydrogénation du monoxyde de carbone, en vue de produire des hydrocarbures dont la molécule renferme plus d'un atome de carbone, à condition d'abord de la lessiver au moyen d'acides bouillant à une température d'environ 120° C. ou au-dessous et, l'ayant ensuite lavée et séchée, de la débarrasser des substances organiques par calcination à des températures auxquelles une agglutination de la terre de diatomées ne se produit encore pas. Des températures convenables pour cette calcination sont celles qui sont comprises entre 500 et 550° C. L'emploi d'acides de l'espèce susindiquée offre cet avantage que, lors du chauffage subséquent, tous les acides qui subsistent dans la substance après le lavage sont complètement vaporisés. On peut employer par exemple de l'acide nitrique ou de l'acide chlorhydrique, mais on peut aussi employer des acides gazeux comme l'acide carbonique. L'amélioration qu'on obtient est due non seulement à ce qu'on évite des températures trop élevées lors de l'élimination des substances organiques par calcination mais aussi à ce qu'avant cette calcination les substances inorganiques sont éliminées, si bien qu'elles ne peuvent pas devenir insolubles et se fixer dans la terre de diatomées.

Les avantages de l'emploi de terre de diatomées traitée suivant l'invention pour l'hydrogénation du monoxyde de carbone sont les suivants :

Du fait qu'on évite des températures trop élevées lors de la calcination la terre de diatomées conserve la surface et la forme primitive qu'elle a à l'état brut. De plus, la résistance mécanique des catalyseurs produits au moyen de la terre de diatomées traités suivant l'invention est si élevée qu'à l'essai habituel la valeur d'usure qu'ils donnent n'est que la moitié de celle qu'on constate pour une terre de diatomées raffinée par les procédés connus. Cette augmentation de résistance mécanique diminue sensiblement la formation de poussière du catalyseur qui peut se produire lorsqu'on transfère ce dernier d'un récipient dans un autre, ce qui se traduit par une amélioration remarquable dans la conduite de l'opération catalytique puisqu'un passage uni-

forme du gaz à synthèse et l'entrée en contact de toutes les régions du catalyseur avec des quantités uniformes de gaz sont assurés. L'emploi de la terre de diatomées traitée suivant la présente invention a de plus pour effet de prolonger la durée du catalyseur. La preuve en est dans ce fait que, les conditions de réaction étant identiques (environ 180° C et 1 atm.) et le rapport entre l'anhydride carbonique et l'hydrogène étant de 1 : 2, le rendement au bout d'environ 1000 heures de fonctionnement n'est plus que de 105 gr. ou moins par mètre cube dans le cas des catalyseurs usuellement employés jusqu'à ce jour, tandis qu'avec les catalyseurs suivant l'invention et après le même laps de temps le rendement est encore de 122 gr. par mètre cube. Les catalyseurs produits à partir de la terre de diatomées épurée suivant l'invention possèdent également des avantages dus à ce que, lors de la régénération du catalyseur, aucun métal étranger n'est éliminé du support par dissolution.

Les exemples ci-après mettront mieux la présente invention en lumière, mais il doit être entendu que l'invention n'y est nullement limitée.

Exemple 1. — Chauffer pendant 2 heures à une température de 50 à 60° C. tout en agitant sans interruption dans 2 litres d'acide nitrique à 5 % 200 gr. de terre de diatomées brute renfermant environ 50 % d'humidité. Recueillir ensuite la terre par filtrage, la laver à l'eau chaude et, après dessiccation, la calciner pendant 1 heure à une température de 500° C.

Exemple 2. — Suspendre dans 2 litres d'eau 100 gr. de terre de diatomées brute contenant environ 50 % d'eau. Dans cette suspension faire passer tout en réfrigérant un puissant courant de gaz carbonique. Au bout de 2 heures la séparer par filtrage des bicarbonates de fer et de calcium formés qui sont passés en solution, la laver pendant un court instant à l'eau froide et la dessécher. Après dessiccation chauffer la terre de diatomées pendant 1 heure à une température de 550° C afin d'en éliminer la substance organique.

Exemple 3. — Préparer deux catalyseurs composés de 100 parties de cobalt, 15 par-

ties de dioxyde de thorium et 200 parties de terre de diatomées. Comme terre de diatomées employer dans l'un des cas la terre de diatomées 120 normale du commerce et dans l'autre une terre de diatomées brute qu'on aura préalablement traitée au moyen d'acide nitrique et calcinée suivant la présente invention. Réduire les deux catalyseurs de la même manière à une température de 350° C et faire passer dessus du gaz de synthèse à une température de 185° C. Pendant les 700 premières heures de fonctionnement le rendement demeure le même pour les deux catalyseurs.

Pendant la période de fonctionnement suivante, c'est-à-dire de la 700^e à la 1200^e heure le rendement est de 10 % supérieur dans le cas du catalyseur à base de terre de diatomées traitée suivant la présente invention.

Pendant la troisième période de fonctionnement, c'est-à-dire entre la 1200^e et la 1600^e heure, le rendement dans le cas du catalyseur à base de terre de diatomées suivant la présente invention est de plus de 15 % supérieur à celui qu'on obtient avec l'autre catalyseur.

Rendement en gr/m³ de gaz idéal
(2 H₂ : 1 CO)
après 1600 heures de fonctionnement.

	HUILE.	ESSENCE.	PRODUITS LIQUIDES TOTAUX.
Catalyseur à base de terre de diatomées 120 du commerce.....	78	38	112
Catalyseur à base de terre de diatomées épurées..	77	51	128

Exemple 4. — On a préparé deux catalyseurs ayant la composition suivante : 100 parties de cobalt, 15 parties de dioxyde de thorium, 100 parties de terre de diatomées. Comme telle on a employé ici encore dans un cas de la terre de diatomées 120 normale du commerce et dans l'autre de la terre de diatomées épurée suivant la présente invention. La supériorité de celle-ci se manifeste rapidement au cours d'un emploi pour une synthèse effectuée à une

température de 185 à 187° C. par les rendements obtenus :

Rendement moyen en produits liquides en gr/m³ de gaz idéal (2 H₂ : 1 CO).

45

	700 h.	700-1200 h.	1200-1600 h.
Catalyseur à base de terre de diatomées 120 du commerce.....	117	93	93
Catalyseur à base de terre de diatomées épurées la présente invention..	121	128	115

RÉSUMÉ.

1° Perfectionnements apportés à la production de terre de diatomées pour servir de support pour des catalyseurs dans l'hydrogénation du monoxyde de carbone en vue de produire des hydrocarbures dont la molécule renferme plus d'un atome de carbone, consistant à lessiver de la terre de diatomées brute au moyen d'acides qui bouillent à une température de 120° C., ou au-dessous et, l'ayant lavée et desséchée, à la débarasser des substances organiques par calcination à des températures auxquelles une agglutination de la terre de diatomées ne se produit encore pas.

2° Pour la lixiviation de la terre de diatomées on emploie de l'acide nitrique.

3° La lixiviation de la terre de diatomées est réalisée par emploi d'acide chlorhydrique.

4° La calcination s'effectue à une température comprise entre 500 et 550° C.

5° A titre de produit industriel nouveau, la terre de diatomées épurée par le procédé ci-dessus défini, ainsi que ses applications industrielles et notamment dans la préparation de catalyseurs destinés à l'hydrogénation du monoxyde de carbone.

Société dite :

N. V. INTERNATIONALE KOOLWATERSTOFFEN SYNTHESE MATTSCHAPPIJ (INTERNATIONALE HYDROCARBON SYNTHESIS COMPANY).

Par procuration :

Blétruy.

Pour la vente des fascicules, s'adresser à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention, Paris (15^e).