

MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE ET DU TRAVAIL.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE


 1653
BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 862.870

Procédé pour convertir catalytiquement au moyen d'hydrogène le monoxyde de carbone en hydrocarbures dont la molécule renferme plus d'un atome de carbone.

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

Demandé le 12 janvier 1940, à 16^h 20^m, par poste.

Dé livré le 23 décembre 1940. — Publié le 18 mars 1941.

Il est déjà connu, pour transformer au moyen d'hydrogène le monoxyde de carbone en hydrocarbures liquides, solides ou gazeux (ou en plusieurs de ceux-ci) dont la molécule renferme plus d'un atome de carbone, d'employer des catalyseurs constitués par du fer ou en contenant. Pour la préparation de ces catalyseurs on a déjà proposé plusieurs procédés et c'est ainsi, par exemple, qu'à partir de solutions de sels de fer on a précipité de l'hydroxyde de fer qu'ultérieurement on a réduit, par traitement au moyen de gaz réducteurs tels que l'hydrogène, à des températures supérieures à 500° C. et assez élevées pour qu'il se produise une agglutination, ou bien, partant de poudre de fer obtenue par décomposition du ferro-carbonyl, on l'a transformée par agglutination en une masse solide poreuse. On a d'autre part, préparé lesdits catalyseurs en brûlant du fer dans un courant d'oxygène et en réduisant ensuite l'oxyde de fer fondu ainsi obtenu.

On va utiliser dans ce qui suit l'expression « fer compact » en entendant par là du fer non poreux et sous forme de fragments dont deux dimensions au moins sont respectivement de 2 et 1 millimètres.

Or, on a trouvé que la transformation pré-

citée du monoxyde de carbone au moyen d'hydrogène peut s'effectuer d'une manière particulièrement avantageuse en présence de catalyseurs à base de fer préparés en traitant du fer compact au moyen de gaz oxydants à des températures élevées telles que l'oxyde de fer soit obtenu sans fusion du fer ou de l'oxyde de fer obtenu, puis en réduisant ledit oxyde de fer à l'état métallique par traitement au moyen de gaz réducteurs.

Suivant le procédé visé par la présente invention, on prépare des catalyseurs en partant de matières ferrugineuses très peu coûteuses et aisément disponibles puisqu'on peut utiliser n'importe quel fer compact approprié. Une matière première de choix est le fer compact dont deux dimensions sont supérieures à environ 5 mm. et la troisième supérieure à 0,1 mm. On emploiera avantageusement de la tôle de fer, par exemple sous forme d'anneaux de Raschig ou d'autres corps creux. Le fer compact traité peut en partie se trouver déjà présent sous forme d'oxydes.

Ledit traitement au moyen de gaz oxydants, l'air par exemple, peut s'effectuer dans une large zone de température au-dessous du point de fusion du fer, de préférence

Prix du fascicule : 10 francs.

entre 700 et 800° C., et on le poursuit jusqu'à ce que le fer soit à peu près converti en oxyde de fer.

Quant à l'autre traitement au moyen de gaz réducteurs, on peut l'effectuer à des températures quelconques convenables pour la réduction de l'oxyde de fer. On emploiera de préférence une température d'environ 500° C. ou plus. Afin d'augmenter la résistance mécanique du catalyseur, on peut, après la réduction de l'oxyde de fer, poursuivre ledit traitement au moyen de gaz réducteurs à la même ou à de plus fortes températures inférieures au point de fusion du fer, par exemple de 600 à environ 1.000° C., comme on peut aussi effectuer ladite réduction auxdites températures plus fortes.

Au cours des traitements en question au moyen de gaz oxydants et de gaz réducteurs la forme primitive des objets de fer compact demeure sensiblement inchangée.

Les catalyseurs obtenus suivant le présent procédé, et notamment ceux qu'on prépare à partir de fer compact sous forme d'objets creux ainsi qu'il a été dit précédemment, conviennent éminemment lorsque de grandes vitesses d'écoulement sont employées pour les gaz dans ladite transformation du monoxyde de carbone au moyen d'hydrogène, car ils n'offrent qu'une faible résistance à la circulation des gaz de sorte qu'ils ne donnent lieu à aucune indésirable différence de pression entre l'entrée et la sortie de l'espace catalytique. Il s'ensuit que ces catalyseurs peuvent avantageusement s'employer par exemple pour transformer le monoxyde de carbone au moyen d'hydrogène par le procédé décrit au brevet déposé en France le 22 mai 1939 sous le n° provisoire 446.518.

On peut augmenter l'activité desdits catalyseurs par des adjonctions de composés métalliques alcalins, par exemple d'halogénures, de phosphates ou de borates de potassium, de sodium, de lithium ou de caesium par exemple en proportions pondérales de 0,1 à 10 % ou plus. Ces composés peuvent s'ajouter aux catalyseurs à l'état sec pendant ou après le traitement en question au moyen de gaz réducteurs, ou sous forme de solutions aqueuses avant ou après ledit traitement. On peut accroître encore l'activité des cataly-

seurs par l'adjonction d'autres substances en outre desdits composés métalliques alcalins, par exemple de l'oxyde d'aluminium, de l'hydroxyde d'aluminium, du dioxyde de silicium, de la terre d'infusoires, etc., ou bien des composés du cuivre, du titane, du manganèse, du tungstène, du molybdène, du chrome, du thorium, du cérium, du zirconium ou d'autres terres rares, ou encore les uns et les autres à la fois.

Comme matières premières pour ladite transformation du monoxyde de carbone au moyen d'hydrogène on peut employer des mélanges gazeux contenant lesdits gaz en quantités volumétriques sensiblement égales. Toutefois, et comme on le sait, lesdits mélanges peuvent également contenir des proportions considérablement plus fortes de monoxyde de carbone ou d'hydrogène. De plus, lesdits mélanges gazeux peuvent contenir des gaz diluants comme l'azote, l'anhydride carbonique, le méthane, etc. Si l'on veut on peut ajouter pendant ladite transformation des quantités supplémentaires de monoxyde de carbone ou d'hydrogène ou des deux.

Ladite conversion du monoxyde de carbone au moyen d'hydrogène peut s'effectuer dans la phase vapeur ou dans la phase liquide. Lorsqu'on opère dans la phase vapeur, ladite conversion s'effectuera de préférence au moyen de gaz circulants, par exemple ainsi qu'il a été dit au brevet précité. Lorsque ladite transformation a lieu dans la phase liquide on emploiera comme milieu liquide des hydrocarbures liquides ou fusibles convenables, comme par exemple des huiles minérales ou leurs fractions, des huiles de goudron, de la cire de paraffine, des produits obtenus par hydrogénation destructive de matières carbonées, etc. On emploiera avantageusement comme milieu liquide des huiles obtenues par transformation du monoxyde de carbone au moyen d'hydrogène, utilement des huiles provenant d'une conversion antérieure effectuée dans des conditions sensiblement identiques.

Cette transformation du monoxyde de carbone au moyen d'hydrogène peut s'effectuer à n'importe quelle température appropriée, de préférence comprise dans la zone qui s'étend d'environ 180 à environ 450° C., et sous pression réduite, normale ou élevée, par

exemple de 5, 10, 20, 50, 100 atmosphères, ou plus.

L'exemple suivant, auquel l'invention n'est cependant pas limitée, montrera mieux comment celle-ci peut être mise en œuvre.

Exemple. — Traiter au moyen d'air à une température de 700° C. des anneaux de Raschig ayant un diamètre de 10 mm. et faits de tôle de fer de 1,5 mm. d'épaisseur jusqu'à ce que le fer soit complètement oxydé. Réduire ensuite les anneaux au moyen d'hydrogène à une température de 600° C. et les traiter ensuite au moyen d'une solution de borax de manière que le catalyseur préparé contienne en poids 1 % de borax. Sur ce catalyseur faire passer, en une opération cyclique telle qu'elle est décrite audit brevet précité, en opérant à une température de 320° C. et sous une pression de 20 atmosphères, du gaz à l'eau contenant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène en proportions volumétriques de 4 : 5, auquel cas 80 % en volume du gaz à l'eau sont transformés en hydrocarbures bouillant sensiblement dans la zone d'ébullition de l'es-

RÉSUMÉ:

1° Procédé pour convertir le monoxyde de carbone au moyen d'hydrogène en hydrocarbures dont la molécule renferme plus d'un atome de carbone, l'opération s'effectuant en présence de catalyseurs à base de fer, consistant à employer des catalyseurs préparés en traitant du fer compact au

moyen de gaz oxydants à des températures élevées telles que l'oxyde de fer, soit obtenu sans fusion du fer ou de l'oxyde de fer obtenu, puis réduisant ledit oxyde de fer à l'état métallique par traitement au moyen de gaz réducteurs;

2° On emploie du fer compact dont deux dimensions sont supérieures à 5 mm. et une troisième supérieure à 0,1 mm.;

3° On emploie de la tôle de fer, par exemple sous forme d'anneaux de Raschig ou d'autres objets creux;

4° On effectue le traitement au moyen de gaz oxydants à des températures comprises entre 700 et 800° C.;

5° On effectue le traitement au moyen de gaz réducteurs à une température de 500° C. ou plus;

6° Après la réduction de l'oxyde de fer, on poursuit le traitement au moyen de gaz réducteurs à la même température ou à des températures plus élevées inférieures au point de fusion du fer;

7° A titre de produits industriels nouveaux, les hydrocarbures dont la molécule renferme plus d'un atome de carbone obtenus par le procédé ci-dessus défini.

Société dite : N. V. INTERNATIONALE
KOOIWATERSTOFFEN SYNTHESE
MAATSCHAPPIJ (INTERNATIONAL
HYDROCARBON SYNTHESIS COMPANY).

Par présentation :

BÉZRY.