

## MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE ET DU TRAVAIL.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

## BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 863.473

1654

Procédé pour produire des hydrocarbures par hydrogénation du monoxyde de carbone.

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

Demandé le 19 février 1940, à 19 heures, par poste.

Délivré le 2 janvier 1941. — Publié le 2 avril 1941.

On sait que le procédé pour produire des hydrocarbures dont la molécule renferme plus d'un atome de carbone par transformation du monoxyde de carbone au moyen d'hydrogène peut être mis en œuvre sous pression normale ou plus élevée en présence de catalyseurs contenant des métaux du groupe du fer, ou leurs composés, ou de mélanges de ces métaux ou de ces composés. Ces catalyseurs s'emploient de préférence sur des supports, tels que la terre de diatomées, et d'ordinaire additionnés de substances activantes ou stabilisantes. Dans la préparation de catalyseurs contenant plus d'un métal du groupe du fer on précipite habituellement des composés facilement réductibles des métaux catalytiques à partir d'une solution mixte de sels de ces métaux et on les soumet ensuite à un traitement réducteur.

Or on a trouvé que dans le procédé considéré on obtient de très bons rendements en hydrocarbures solides et liquides, en opérant sous pression normale ou supérieure, à condition d'employer des catalyseurs contenant du fer et du nickel et qu'on a préparés en précipitant graduellement des composés réductibles du fer et du nickel à partir d'une solution mixte de sels de ces métaux à une température de 40° C. ou

moins, de préférence inférieure à 30° C., tout en maintenant dans la solution durant la précipitation une valeur de pH supérieure ou égale à 8.

Cette précipitation graduelle s'effectue avantageusement d'une façon telle qu'elle demande plus d'une heure ou, mieux plus de 3 heures, par exemple 12 heures ou plus. Il est alors préférable d'ajouter une solution mixte des sels métalliques à la solution de l'agent précipitant, l'adjonction s'effectuant de préférence graduellement et sans interruption par petites quantités, par exemple goutte à goutte, et à la température normale, cependant qu'on agitera utilement la solution, par exemple par brassage.

On lave le précipité de fer et de nickel, si l'on veut après l'avoir chauffé pendant un court instant à la température d'ébullition, puis on le dessèche, par exemple à une température de 110° C., en présence de l'air ou bien dans un courant d'anhydride carbonique ou d'un autre gaz inerte.

Les catalyseurs suivant la présente invention peuvent contenir des activants, tels que l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de magnésium ou d'autres oxydes métalliques non susceptibles d'être réduits dans les conditions de la transformation, et la préparation de tels catalyseurs est la même que celle

Prix du fascicule : 10 francs.

qu'on vient de décrire. Ces activants peuvent s'ajouter en proportions diverses. Lorsque la réduction des catalyseurs devient plus difficile à cause de l'adjonction de quantités substantielles des substances activantes on peut compenser cet effet par une adjonction d'argent avant ou après la précipitation du catalyseur. L'effet avantageux résultant de la précipitation graduelle aux valeurs de pH indiquées est particulièrement net dans le cas de catalyseurs renfermant des activants et exempts de supports. L'amélioration est toutefois sensible aussi, suivant le présent procédé, lorsqu'on emploie des catalyseurs déposés sur des supports tels que la terre de diatomées.

La proportion entre la quantité du fer et celle du nickel présents dans les catalyseurs suivant l'invention peut varier dans de larges limites; il est préférable qu'il n'y ait pas plus de 2 molécules-gramme de fer par molécule-gramme de nickel.

Les catalyseurs suivant la présente invention sont très volumineux et le poids d'un certain volume de ces catalyseurs, c'est-à-dire leur densité apparente, est bien plus faible que pour des catalyseurs ayant la même composition mais qu'on a préparés de la manière habituelle par précipitation rapide. La présente invention procure ainsi l'avantage de diminuer fortement la quantité en poids du métal catalytique nécessaire pour un même espace catalytique. La densité apparente des catalyseurs suivant l'invention est aussi bien inférieure à celle de catalyseurs obtenus par précipitation graduelle en opérant à l'inverse, c'est-à-dire en ajoutant goutte à goutte l'agent précipitant à la solution mixte de sels de fer et de nickel. Par exemple, le rapport entre la densité apparente d'un catalyseur à base d'oxydes de fer, de nickel et d'aluminium (en proportion moléculaire de 1:1:0,2) préparé suivant la présente invention à partir d'une solution mixte des nitrates de ces métaux par précipitation au moyen d'une solution d'un carbonate métallique alcalin et la densité apparente d'un catalyseur qu'on a lui aussi préparé par précipitation graduelle à partir d'une solution identique mais, de la façon inverse, en ajoutant goutte à goutte la solution de

carbonate à la solution mixte est de 1:3,5 (ce rapport est de 1:3 lorsque l'oxyde d'aluminium est remplacé par de l'oxyde de magnésium). Bien que, lorsqu'on emploie les catalyseurs suivant la présente invention, il ne faille donc qu'environ le tiers en poids du constituant métallique actif comparativement à des catalyseurs préparés de la façon inverse, le rendement en hydrocarbures solides et liquides par mètre cube du mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène est d'environ 90 gr./m<sup>3</sup> dans les deux cas. De plus, avec les catalyseurs volumineux suivant l'invention, le risque d'un suréchauffement local du catalyseur est fortement atténué et l'opération est par conséquent simplifiée.

Lorsqu'on emploie les catalyseurs suivant la présente invention on peut poursuivre l'opération pendant une période de plusieurs semaines avant que l'activité du catalyseur baisse de 10% par rapport à sa valeur maximum.

Si, après des périodes de fonctionnement prolongées, les catalyseurs suivant l'invention ont subi une perte d'activité, on peut les régénérer par des moyens connus, par exemple en les traitant au moyen d'hydrogène ou les épuisant au moyen de solvants.

La transformation du monoxyde de carbone au moyen d'hydrogène suivant le présent procédé peut s'effectuer à des températures comprises entre 160 et 250° C., bien qu'on puisse cependant employer aussi des températures supérieures, par exemple de 300° C. ou plus, ou inférieures, par exemple de 150° C. La pression employée dans le présent procédé peut être la pression normale ou voisine de celle-ci; cependant, on peut employer aussi des pressions supérieures, par exemple de 10, 20, 50 ou 100 atm. ou plus.

L'exemple ci-après, auquel il va sans dire que l'invention n'est nullement limitée, montrera mieux quelle est sa nature et comment on peut la mettre en œuvre.

*Exemple.* — Verser goutte à goutte en l'espace de 48 heures 9 litres d'une solution aqueuse contenant 725 gr. de nitrate de fer  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 480 gr. de nitrate de nickel  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et 268 gr. de nitrate

d'aluminium.  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  dans 9 litres d'une solution aqueuse contenant 1.010 gr. de carbonate de potassium. Chauffer ensuite le mélange précipité et le maintenir

5 pendant 5 minutes à la température d'ébullition. Recueillir le précipité par filtrage, le laver à l'eau et le dessécher en présence de l'air à une température de  $110^\circ C$ . Réduire pendant 5 heures au moyen

10 d'hydrogène à une température de  $350^\circ C$ . 50 cmc. du catalyseur non réduit contenant 5,6 gr. de fer et de nickel. Après avoir abaissé la température à  $190^\circ C$ . faire ensuite passer sur le catalyseur à raison de 4 litres

15 par heure un gaz à synthèse où le rapport  $CO : H_2$  est de 1 : 2. Pendant une période de plusieurs semaines on obtient un rendement de 90 gr. de produits de transformation solides et liquides par mètre cube du

20 mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène. Après un fonctionnement prolongé jusqu'à 6 semaines la diminution d'activité du catalyseur est encore inférieure à 10 %.

25 On obtient à peu près le même rendement avec des catalyseurs ayant sensiblement la même composition mais qu'on a préparés d'une autre manière ; toutefois, il faut en ce cas une quantité de fer et de

30 nickel bien plus considérable. La densité apparente d'un catalyseur obtenu par précipitation graduelle de la façon inverse, c'est-à-dire en ajoutant la solution de carbonate de potassium goutte à goutte à la

35 solution de nitrates de fer, de nickel et d'aluminium, est 3,5 fois plus forte, si bien que pour le même espace catalytique il faudrait environ 20 gr. de fer et de nickel

La densité apparente d'un catalyseur

40 préparé par une précipitation plus rapide, par exemple en quelques minutes, est encore plus forte, si bien qu'avec un tel catalyseur

il faudrait pour le même espace catalytique 25 gr. de fer et de nickel.

#### RÉSUMÉ :

1° Procédé pour produire des hydrocarbures dont la molécule renferme plus d'un atome de carbone par transformation du monoxyde de carbone au moyen d'hydrogène en présence de catalyseurs contenant du fer et du nickel, consistant à employer des catalyseurs qu'on a préparés en précipitant graduellement des composés réductibles du fer et du nickel à partir d'une solution mixte de sels desdits métaux à une

température de  $40^\circ C$ . ou inférieure et tout en maintenant dans la solution pendant la précipitation une valeur de pH au moins égale à 8 ;

2° On effectue la précipitation de manière qu'elle dure plus d'une heure ou, mieux, plus de 3 heures, par exemple 12 heures ou plus ;

3° On précipite le catalyseur à une température inférieure à  $30^\circ C$ . ;

4° On emploie des catalyseurs contenant comme activants des oxydes métalliques non susceptibles d'être réduits dans les conditions de la transformation ;

5° L'activant employé est de l'oxyde d'aluminium ;

6° On emploie un catalyseur auquel on a ajouté de l'argent ou un composé de l'argent avant ou après la précipitation ;

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

Société dite :

N. V. INTERNATIONALE KOOLWATERSTOFFEN  
SYNTHESE MAATSCHAPPIJ (INTERNATIONAL  
HYDROCARBON SYNTHESIS COMPANY).

Par procuration :  
Bézar.