

## MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE ET DU TRAVAIL.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

## BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 863.687



Procédé pour produire des hydrocarbures en transformant du monoxyde de carbone au moyen d'hydrogène.

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

Demandé le 5 mars 1940, à 16<sup>h</sup> 30<sup>m</sup>, par poste.

Délivré le 6 janvier 1941. — Publié le 7 avril 1941.

La présente invention se rapporte à un procédé pour produire des hydrocarbures dont la molécule renferme plus d'un atome de carbone en transformant du monoxyde  
 5 de carbone au moyen d'hydrogène. Les techniques employées d'ordinaire jusqu'à ce jour pour la mise en œuvre de ce procédé peuvent se ranger en deux catégories qui diffèrent à plusieurs points de vue. On peut  
 10 tout d'abord effectuer cette transformation par une opération sous hautes pressions en employant des pressions supérieures à environ 20 atmosphères, ou mieux, supérieures à 50 atmosphères, par exemple de 70 ou 100  
 15 atmosphères, et en second lieu par une opération à basse pression, auquel cas on emploie des pressions inférieures à environ 20 atmosphères ou, mieux encore, inférieures à 15 atmosphères, par exemple de 10, 5 ou  
 20 2 atmosphères ou sous la pression normale ou à son voisinage. Aussi bien dans ledit procédé à haute pression que dans celui à basse pression, on emploie ordinairement des catalyseurs dont la substance active est  
 25 un métal du groupe du fer. Toutefois, alors que pour le procédé à haute pression c'est le fer qui est préféré, le procédé à basse pression s'effectue de préférence en présence de catalyseurs à base de cobalt, bien que ces

derniers puissent aussi avantageusement  
 30 s'employer lorsqu'on opère sous des pressions supérieures à 20 atmosphères. Une autre différence est que, dans le cas du procédé à haute pression, qu'on met d'ordinaire en œuvre à des températures relativement  
 35 élevées de l'ordre par exemple de 300 à 350° C, il n'y a aucune difficulté à réduire dans la chambre de réaction les catalyseurs employés, qui contiennent le fer actif sous forme d'un composé facilement réductible. 40

Les températures de réduction pour les catalyseurs employés jusqu'à ce jour pour le procédé à basse pression sont comprises entre 350 et 450° C, c'est-à-dire qu'elles  
 45 sont bien plus élevées que les températures effectivement employées pour la transformation du monoxyde de carbone au moyen d'hydrogène, qui s'effectue à des températures comprises entre 180 et 230° C. Con-  
 50 sidérant que du fait de l'abondant dégagement de chaleur qui se produit durant la réaction de synthèse et aussi à cause de la nécessité où l'on est de maintenir la température de réaction dans des limites étroites, on emploie des chambres de réaction  
 55 spécialement construites, qui par exemple traversées par de multiples tubes réfrigérants, ces chambres ne résisteraient pas aux

Prix du fascicule : 10 francs.

intenses efforts thermiques qui se produisent pendant la réduction des catalyseurs, et il n'est pas possible d'effectuer dans le même appareil et la réduction et la réaction de 5 synthèse.

En conséquence et jusqu'à ce jour, les catalyseurs destinés au procédé à basse pression ont été réduits dans un appareil spécial à cet effet et le catalyseur réduit a 10 ensuite été chargé dans les récipients de réaction en prenant bien soin, à cause de son caractère pyrophorique, de le protéger du contact de l'air, par exemple en le maintenant dans une atmosphère d'anhydride carbonique ou le suspendant dans de l'huile. 15

Afin d'éviter cette procédure compliquée, on a déjà proposé d'ajouter aux catalyseurs à base de cobalt, du cuivre ou des composés de celui-ci. On parvient ainsi à réaliser la 20 réduction des catalyseurs au voisinage de la température de la réaction de transformation ou seulement peu au-dessus, si bien que l'opération de réduction pouvait s'effectuer dans la chambre de réaction elle-même. Toutefois, l'activité de ces catalyseurs à base de 25 cobalt et de cuivre, ainsi que le temps durant lequel ils conservent leur activité, sont inférieurs à ceux des catalyseurs qui ne renferment pas de cuivre.

Or, on a trouvé qu'on peut avantageusement 30 mettre en œuvre le procédé à basse pression en employant des catalyseurs contenant du cobalt et en même temps, relativement au poids du cobalt, 8 % ou moins 35 d'argent tel quel ou sous forme d'un composé, ces catalyseurs ayant d'autre part été soumis à un traitement au moyen de gaz réducteurs dans le récipient destiné à la 40 transformation à une température à peu près égale ou légèrement supérieure à celle de cette transformation. Contrairement à toute attente, ces catalyseurs sont exempts de l'inconvénient, inhérent auxdits catalyseurs à 45 base de cobalt et de cuivre, d'une activité et d'une durée inférieures.

Ce traitement au moyen de gaz réducteurs peut s'effectuer au moyen d'hydrogène ou de gaz en contenant. On peut employer à cet effet le mélange d'hydrogène et de monoxyde 50 de carbone destiné à être transformé en hydrocarbures. La température employée dans ce traitement réducteur peut être comprise

dans la zone à laquelle on opère dans le procédé de transformation à basse température, ou légèrement au-dessus, par exemple s'élevant jusqu'à 250° C. 55

Dans la préparation des catalyseurs suivant la présente invention, l'argent peut s'ajouter sous forme métallique ou sous celle d'un composé de l'argent ou d'une solution 60 d'un tel composé à partir de laquelle on puisse précipiter l'argent.

Une autre façon avantageuse de produire le catalyseur consiste à précipiter le cobalt et l'argent en même temps à partir de solutions mixtes de leurs composés, par exemple 65 par adjonction de carbonate de potassium.

Le catalyseur suivant la présente invention peut aussi contenir d'autres constituants tels que le fer ou le nickel (ou les 70 deux), tout comme des activateurs tels que les oxydes du thorium ou du magnésium, ou leurs mélanges, par exemple sous forme de composés facilement décomposables tels que leurs nitrates, ou des solutions de tels composés, peuvent aussi être ajoutés au catalyseur soit avant, soit après, soit en même 75 temps qu'on ajoute l'argent. D'autre part, la préparation de ces catalyseurs peut s'effectuer en présence de supports, par exemple de terre de diatomées ou autres. 80

Les exemples suivants, auxquels l'invention n'est évidemment pas limitée et dans lesquels les proportions sont pondérales, 85 montreront mieux quelle est la nature de la présente invention et de quelle façon on peut la mettre en œuvre.

*Exemple 1.* — Incorporer tout en agitant pendant plusieurs heures à la température ordinaire une solution aqueuse de carbonate de potassium à une solution aqueuse 90 de nitrate de cobalt et de nitrate d'argent, à laquelle on aura ajouté de la terre de diatomées. Filtrer le précipité obtenu, le laver et le dessécher à une température de 110° C. 95 Le précipité sec contient environ 31 % de cobalt et 2 % d'argent.

On préparera le catalyseur à partir du précipité sec par un traitement réducteur au moyen d'hydrogène à une température 100 de 220° C., traitement qu'on effectuera dans un récipient de réaction convenant pour la transformation du monoxyde de carbone en hydrocarbures par le procédé à basse pres-

sion. Faire ensuite passer un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène à travers ledit récipient de réaction sous la pression normale et à une température de 5 190° C. Par mètre cube du mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène mis en œuvre on obtient ainsi 115 gr. d'hydrocarbures liquides et solides. Lorsqu'on opère sous une pression de 12 atmosphères, le rendement est de 135 grammes, dont 100 grammes d'hydrocarbures paraffiniques bouillent à des températures supérieures à 10 220° C.

*Exemple 2.* — Préparer ainsi qu'il a été dit à l'exemple 1 un catalyseur composé de 15 30 % de cobalt, de 5,4 % en poids d'oxyde de thorium et de 2 % d'argent, le restant étant constitué par de la terre de diatomées. Après adjonction d'une solution aqueuse de carbonate de potassium faire 20 toutefois bouillir la solution pendant un court instant. Après réduction au moyen d'hydrogène à une température de 220° C effectuée dans le récipient de réaction faire 25 et sous la pression atmosphérique un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène sur ce catalyseur, auquel cas on obtient un rendement de 120 grammes d'hydrocarbures par mètre cube normal du mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène. 30

RÉSUMÉ:

1° Procédé pour produire des hydrocarbures dont la molécule renferme plus d'un 35 atome de carbone en transformant catalytiquement du monoxyde de carbone au

moyen d'hydrogène, consistant à employer des catalyseurs qui renferment du cobalt en même temps que 8 % en poids ou moins, relativement au cobalt, d'argent tel quel ou sous forme d'un composé, catalyseur qu'on aura préalablement soumis à un traitement au moyen de gaz réducteurs dans le récipient même servant à la transformation et à une température sensiblement égale ou à 45 peine supérieure à la température de transformation.

2° On opère sous des pressions inférieures à 20 atmosphères.

3° Le traitement au moyen de gaz réducteurs s'effectue au moyen d'hydrogène ou de gaz en contenant.

4° Pour le traitement au moyen de gaz réducteurs, on emploie le mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène employé 55 pour la transformation.

5° L'opération de transformation s'effectue à des températures comprises entre 180 et 230° C.

6° Le traitement au moyen de gaz réducteurs s'effectue à des températures pouvant atteindre 250° C.

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. 65

Société dite: N. V.

INTERNATIONALE KOOLWATERSTOFFEN  
SYNTHESE MAATSCHAPPIJ (INTERNATIONAL  
HYDROCARBON SYNTHESIS COMPANY).

Par procuration:  
BÉRAR.