

MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE ET DU TRAVAIL.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

**BREVET D'INVENTION.**

Gr. 14. — Cl. 4.



N<sup>o</sup> 871.909

Procédé pour préparer synthétiquement la paraffine à partir de mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène.

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

Demandé le 5 mai 1941, à 14<sup>h</sup> 35<sup>m</sup>, à Paris.

Dé livré le 22 janvier 1942. — Publié le 22 mai 1942.

(Demande de brevet déposée aux Pays-Bas le 5 janvier 1940. — Déclaration du déposant.)

La présente invention se rapporte à un procédé pour préparer par synthèse, à partir de mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène, des hydrocarbures constitués en majeure partie par de la paraffine.

Il est déjà connu, pour produire de la paraffine, d'effectuer la synthèse en question à l'aide de catalyseurs au cobalt obtenus par précipitation, contenant par exemple de l'oxyde de thorium comme activateur et de la terre d'infusoires comme support, sous des pressions de 5 à 50 atm. Dans le cas le plus favorable on a obtenu alors sous forme de paraffine 40 à 50 % en poids des produits de réaction.

Bien que la paraffine ne soit un terme techniquement défini, on entend par là et pour les besoins de la présente description l'ensemble des hydrocarbures aliphatiques obtenus par synthèse et bouillant aux températures supérieures à 320° C.

La teneur en cobalt des catalyseurs utilisés jusqu'à ce jour pour la synthèse de la paraffine était en général d'environ 60 à 100 gr. par litre de composition catalytique, cependant que les catalyseurs renfermaient, pour environ 100 parties en poids de cobalt, environ 100 à 250 parties en poids de terre d'infusoires.

On a également proposé déjà, pour la synthèse des hydrocarbures, d'employer plus de 100 gr. de cobalt par litre de composition catalytique.

On a trouvé que, dans la préparation d'hydrocarbures par synthèse à partir de mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène, on peut obtenir des produits renfermant un pourcentage particulièrement élevé d'une paraffine de grande valeur lorsque, l'opération s'effectuant sous une pression comprise entre 5 et 50 atm., on emploie un catalyseur qui renferme par litre de substance catalytique et en plus d'un support, au moins 200 gr. de cobalt et, à titre d'activateur, du manganèse sous forme combinée dans une proportion pondérale comprise entre 5 et 25 % du poids du cobalt présent et pour la préparation duquel on précipite à partir de solutions salines appropriées des composés du cobalt à titre de produit intermédiaire.

On emploiera utilement des catalyseurs renfermant, en outre d'un support, au moins 300 gr. de cobalt par litre de substance catalytique, par exemple 400, 500, 700, 1.000 gr. de cobalt ou plus.

Le manganèse existera de préférence sous forme d'un composé oxygéné, par exemple celle d'un oxyde.

Prix du fascicule : 10 francs.

Par suite de la forte proportion de cobalt à utiliser suivant l'invention, le catalyseur renferme moins de substance de support que les catalyseurs au cobalt usités pour la synthèse. Lorsque c'est de la terre d'infusoires qu'on utilise comme support on en emploiera généralement de 10 à 20 parties en poids pour 100 parties en poids de cobalt. En dehors de la terre d'infusoires, des supports convenables sont l'amiante et des silicates analogues.

Pour la préparation du catalyseur il y a avantage à précipiter le cobalt et le manganèse à partir d'une solution de nitrates renfermant par litre 40 à 60 gr. de cobalt ou de manganèse suivant le cas; la précipitation des composés de cobalt et de manganèse s'effectuera avantageusement en commun à partir de solutions salines appropriées. On l'effectuera par exemple au moyen de solutions de carbonates alcalins, notamment d'une solution de carbonate de sodium renfermant par litre environ 80 gr. de ce dernier. Pour la précipitation on utilisera ordinairement des températures supérieures à 95° C.; on conduira avantageusement la précipitation à son terme en moins de 3 minutes. Il y a intérêt à ajouter le support aussitôt après la précipitation. On isole ensuite la composition précipitée, on la lave et on la dessèche.

On soumet ensuite à une réduction la composition ainsi obtenue. Cette réduction s'effectuera par exemple à des températures comprises entre 320 et 420° C. au moyen d'hydrogène ou de mélanges d'hydrogène et d'azote renfermant par exemple et en volume 70 % du premier pour 30 % du second.

Après la réduction on introduit les catalyseurs dans le four de synthèse. Le cas échéant, avant d'introduire le catalyseur, on peut l'imprégner de paraffine, d'azote ou d'anhydride carbonique, ce dernier gaz étant le plus favorable.

Comme fours de synthèse on peut employer les appareils propres à l'hydrogénation sous pression de l'oxyde de carbone, par exemple ceux qui sont pourvus d'un réseau de tubes réfrigérants alimentés au moyen d'un agent réfrigérant approprié.

La durée utile du catalyseur est en général d'environ 5 à 6 mois et elle est relative-

ment indépendante de la pression employée pour la synthèse.

Comme gaz de synthèse on emploiera un mélange gazeux renfermant du H<sub>2</sub>, du CO et le cas échéant des gaz inertes (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>). Le rapport CO H<sub>2</sub> devra avantageusement être compris entre 1 : 1,8 et 1 : 2, 2; le plus favorable est le rapport de 1 : 2. Une composition de gaz utilisable est par exemple et en volume : 53 % de H<sub>2</sub>, 27 % de CO et 20 % de gaz inertes.

Les catalyseurs suivant l'invention, contenant une très forte proportion de cobalt, peu de terre d'infusoires et le complément précité de composés du manganèse ont une capacité productive extrêmement grande. Pour la production de mélanges d'hydrocarbures riches en paraffine ils conviennent sensiblement mieux que les catalyseurs antérieurement décrits dans ce domaine. Cela ressort surtout du fait que, pour des températures de réaction fort peu élevées, ils assurent la transformation d'un fort pourcentage du mélange gazeux de CO, H<sub>2</sub>. Au moyen de ces catalyseurs et en employant un gaz de synthèse contenant par exemple et en volume 2 parties d'hydrogène pour 1 partie d'oxyde de carbone on obtient déjà à des températures inférieures à 170° C., par exemple comprises entre 160 et 165° C., une transformation du CO dans les proportions usuelles. Les températures à envisager pour la synthèse sont utilement comprises, suivant la présente invention, entre 160 et 185° C.

A cause de l'activité spécifique du catalyseur et de la température de réaction peu élevée on obtient en général un rendement en paraffine qu'on n'avait encore pas atteint, et l'on parvient à recueillir des produits renfermant environ 70 à 80 % de paraffine.

On peut effectuer la synthèse de façon telle que la paraffine produite tombe même en gouttes du catalyseur.

En général, la paraffine obtenue possède des propriétés particulièrement intéressantes. A la différence de la technique antérieure, l'utilisation du catalyseur suivant la présente invention permet généralement de recueillir la paraffine dans une large mesure sous forme d'hydrocarbures à poids moléculaire très élevé. Si l'on scinde ensuite par

distillation l'ensemble de la paraffine formée en fraction bouillant aux températures comprises d'une part entre 320 et 460° C. et d'autre part supérieures à cette dernière, le catalyseur suivant l'invention fournit par exemple jusqu'à 50 ou 60 % des produits liquides sous forme de paraffine bouillant aux températures supérieures à 460° C., tandis que lorsqu'on emploie les catalyseurs décrits jusqu'à ce jour les produits liquides ne sont constitués par cette paraffine à point d'ébullition élevé que dans une proportion inférieure ou égale à 30 %.

Pour régénérer les catalyseurs suivant l'invention on les traitera généralement par reprécipitation. En ce qui concerne le passage des gaz, on peut dire qu'il y a intérêt à opérer par passage direct mais qu'on peut aussi effectuer la synthèse par étapes ou en cycle fermé.

Les exemples suivants permettront de mieux mettre en lumière le procédé suivant l'invention.

*Exemple 1.* — On a préparé de la manière suivante, lors de la production du catalyseur, un produit intermédiaire composé de 100 parties de Co et de 15 parties de Mn sous forme de leurs carbonates et contenant 12,5 parties de terre d'infusoires épurée au moyen d'un acide et grillée.

On a dissous 25 grs. de Co et 3,75 grs. de Mn sous forme de leurs nitrates dans 500 cc. d'eau et porté le tout à l'ébullition. On a introduit tout en agitant énergiquement la solution bouillante dans une solution également bouillante de carbonate de sodium formée de 61 grs. de ce dernier dans 75 cc. d'eau. Aussitôt après la précipitation on a incorporé au précipité environ 3,5 grs. d'une terre d'infusoires épurée au moyen d'un acide et grillée. On a filtré le précipité avec aspiration, puis on l'a lavé au moyen de 3 litres d'eau chaude.

On a ensuite desséché le gâteau de filtrage avec précaution à l'air à une température de 75° C. Après avoir réduit le catalyseur durant une heure à une température de 400° C. au moyen d'un mélange d'hydrogène et d'azote on l'a mis en service à une température de 160° C. avec du gaz de synthèse sous une pression de 10 atm. Le taux d'alimentation en gaz était de 10 litres

normaux pour 100 cc. de volume de catalyseur et par heure. Pour un taux de transformation moyen de 75 % du CO on a obtenu un rendement de 120 grs. par mètre cube.

La durée de l'essai a été de 5 mois.

Le tableau ci-après donne la composition des produits liquides obtenus.

HEURES DE SERVICE..	612-	1099-	1099-	1720-
	1099.	1720.	2240.	2240.
	p. 100.	p. 100.	p. 100.	p. 100.
Essence jusqu'à 200° C.	21,0	13,9	5,1	5,0
Huile Diesel 200-320° C.....	20,5	16,0	14,7	16,7
Paraffine molle 320-460° C.....	25,8	22,9	28,8	21,5
Paraffine dure au-dessus de 460° C....	32,7	47,2	55,4	56,8
Paraffine totale.....	58,5	70,1	79,2	78,3

*Exemple 2.* — On a préparé comme il a été dit ci-dessus un catalyseur composé de 100 parties de Co, 15 parties de Mn et 12,5 parties de terre d'infusoires non épurée mais calcinée à une température de 1.000° C. Après réduction on a mis en service 76 cc. de catalyseur à une température de 160° C. avec du gaz de synthèse sous une pression de 10 atm. En l'espace de 900 heures on a porté la température jusqu'à 164° C. Le taux d'alimentation en gaz était de 6 à 8 litres normaux par heure. Pour un taux de transformation de 75 % du CO, et même supérieur, on a environ 120 à 130 grs. de produits globaux par mètre cube de gaz transformable.

Au cours des 1.000 premières heures de service la composition moyenne des produits liquides était la suivante :

Essence jusqu'à 200° C.....	5,9 %
Huile Diesel de 200 à 320° C....	12,5 %
Paraffine molle 320-460° C.....	22,6 %
Paraffine dure plus de 460° C...	58,2 %
Paraffine totale.....	80,8 %

RÉSUMÉ :

1° Procédé pour produire, par synthèse à partir de mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène et sous une pression de 5 à 50 atm., des hydrocarbures constitués en majeure partie par de la paraffine, consistant

à employer un catalyseur renfermant, à part le support, au moins 200 grs. de cobalt par litre de composition catalytique et, à titre d'activant, du manganèse sous forme combinée et dans une proportion pondérale comprise entre 5 et 25 % du poids du cobalt présent, catalyseurs pour la préparation desquels des composés du cobalt sont précipités à titre de produits intermédiaires à partir de solutions salines appropriées;

2° On emploie un catalyseur renfermant au moins 300 grs. de cobalt par litre de substance catalytique;

3° On emploie un catalyseur dont on a effectué la préparation en précipitant en commun des composés de cobalt et de manganèse au moyen d'une solution de carbonate alcalin à partir d'une solution de nitrates;

4° On emploie un catalyseur pour la préparation duquel la précipitation est conduite à son terme en moins de trois minutes;

5° On effectue la précipitation à des températures supérieures à 95° C.;

6° On emploie un catalyseur contenant le manganèse sous forme d'oxyde;

7° La température de réaction est maintenue entre 160 et 185° C.;

8° A titre de produit industriel nouveau, la paraffine obtenue par le procédé ci-dessus défini.

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

Par procuration :

Bléray.