

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. XV. — Cl. 3.

N° 632.011

Procédé pour la production d'hydrocarbures liquides ou de leurs dérivés.

Société : I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 4 avril 1927, à 13<sup>h</sup> 56<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 24 septembre 1927. — Publié le 30 décembre 1927.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 14 avril 1926. — Déclaration du déposant.)

Il est décrit au brevet français n° 468.427 un procédé d'après lequel on peut obtenir des hydrocarbures ou dérivés d'hydrocarbures liquides ou aisément liquéfiables en faisant réagir les oxydes du carbone avec l'hydrogène en présence de catalyseurs et sous pression élevée.

Or, on a trouvé, d'après la présente invention, qu'on peut obtenir des produits de ce genre, notamment des hydrocarbures liquides, avec de bons rendements en dirigeant des mélanges gazeux qui renferment des oxydes de carbone et de l'hydrogène, à chaud et sous une pression quelconque, sur des masses de contact qui consistent en totalité ou en partie en sulfures de métaux. On peut opérer d'après ce procédé à des températures et sous des pressions relativement peu élevées, et on a l'avantage particulier que la masse de contact est réfractaire à l'empoisonnement et ne perd pas son activité par l'action du soufre ou d'autres impuretés. Les parties des appareils qui entrent en contact avec les gaz, notamment celles qui sont chaudes, seront avantageusement maintenues exemptes de fer, lorsqu'on travaille sous pression.

*Exemple.* — Diriger du gaz à l'eau sous environ 20 atmosphères de pression dans un appareil résistant à la pression, qui renferme

dans la chambre de contact, revêtu intérieurement d'aluminium et maintenue à 270°, du sulfure de cobalt comprimé en morceaux. On recueille en refroidissant les gaz sortants, en dehors d'eau, une huile ayant le caractère du pétrole. La pression peut être encore moins élevée. On peut maintenir les gaz par une pompe en circulation permanente en cycle fermé, en remplaçant les parties consommées par du gaz frais.

RÉSUMÉ.

L'invention a pour objet :

1° Un procédé pour la production d'hydrocarbures liquides ou de leur dérivés, consistant à diriger des mélanges gazeux qui renferment des oxydes du carbone et de l'hydrogène, à chaud et sous une pression quelconque, sur des masses de contact qui consistent entièrement ou en partie en sulfures de métaux.

2° Un mode d'exécution consistant à maintenir les parties des appareils qui entrent en contact avec les gaz, notamment celles qui sont chaudes, exemptes de fer.

Société :

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par production :

BREVÉ.

Prix du fascicule : 5 francs.

1480

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. XIV. — Cl. 1.

N° 632.259

Catalyseurs pour la synthèse de l'alcool méthylique.

Société anonyme : COMPAGNIE DE BÉTHUNE résident en France (Pas-de-Calais).

Demandé le 17 juillet 1926, à 16<sup>h</sup> 21<sup>m</sup>, à Paris.

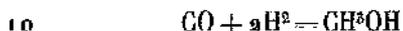
Délivré le 1<sup>er</sup> octobre 1927. — Publié le 6 janvier 1928.

[Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'art. 11 § 7 de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.]

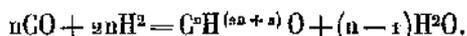
Il est connu depuis longtemps que l'hydrogène, en réagissant sur l'oxyde de carbone, peut conduire à deux réactions différentes : la première donne lieu à du méthane selon l'équation :



la deuxième à des composés oxygénés d'hydrocarbures et, en particulier, à des alcools suivant le processus :



et



En plus de l'influence de la pression et de la température qui interviennent dans l'un et dans l'autre cas, mais particulièrement dans le deuxième par suite de l'équilibre du système, il faut, pour diriger la réaction dans un sens ou dans un autre, faire choix d'un catalyseur approprié.

C'est ainsi qu'avec des métaux, tels que le fer, nickel, cobalt, on n'obtiendra que du méthane et pas d'alcools.

Pour obtenir des alcools, à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, on s'adressera aux catalyseurs qui sont susceptibles d'effectuer la déshydrogénation des alcools; car on

sait qu'un même catalyseur employé dans des conditions de pression et de température appropriées est toujours susceptible d'effectuer la réaction inverse.

Tels sont, en ce qui concerne l'alcool méthylique, la plupart des oxydes métalliques irréductibles qui ont été signalés par Sabatier et parmi lesquels on peut citer l'oxyde uranoux, l'oxyde de tungstène, l'oxyde vanadeux, l'oxyde de zinc, l'oxyde de glucinium, l'oxyde de chrome, l'oxyde titanique, etc., ces oxydes devant être de préférence mélangés entre eux ou avec des métaux, de façon à augmenter leur activité catalytique, fait d'ailleurs bien connu.

La préparation de ces catalyseurs constitue la caractéristique de la plupart des procédés trouvés jusqu'à ce jour pour la synthèse de l'alcool méthylique au départ de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, et c'est ainsi que la préparation la plus usitée consiste à employer un mélange d'oxydes tel que l'oxyde le plus basique domine, comme le chromate basique de zinc. Ce catalyseur est obtenu soit à partir du bichromate de potasse fondu en présence d'oxyde de zinc et dans les proportions voulues, soit à partir de l'oxyde de zinc commercial ou du jaune de zinc. Ces catalyseurs se présentant sous forme de poudre ou en morceaux, doivent être agglomérés

Prix du fascicule : 5 francs.

avec un liant quelconque pour être ensuite déposés sur un support approprié, ponce, amiant, etc.

Ces catalyseurs, même dans les cas les plus favorables, ont une action généralement lente. Ce fait, qui est dû à leur préparation même, tient à leur manque de division; ils demandent, par conséquent, une préparation et un dosage soignés des éléments qui les constituent pour que leur constitution chimique compense en partie le défaut de leur constitution physique.

Le mode de préparation de ces oxydes exerce une influence considérable sur leur activité. Lorsque ces oxydes sont employés tels quels, ou sous forme de combinaisons insolubles telle que le chromate de zinc, par exemple, ils exigent un broyage minutieux pour acquérir un état de division satisfaisant. De plus, l'agglomération de ces poudres sous une forme à la fois poreuse et résistante (seule compatible avec l'emploi des très hautes pressions) ne peut être qu'imparfaitement réalisée.

L'objet de la présente invention consiste essentiellement à employer comme agent catalytique pour la synthèse des alcools, et de l'alcool méthylique en particulier, non plus les oxydes des métaux cités précédemment, mais certains sels solubles de ces métaux et les formiates particulièrement, ces sels étant, en outre, déposés par cristallisation de leur solution sur un support spécial jouant non seulement le simple rôle d'absorbant, mais encore dans une certaine mesure, celui d'activateur catalytique, tel que le charbon de bois ou le charbon actif.

Contrairement à ce qui se passe pour les mélanges d'oxyde dont les proportions doivent être bien définies entre elles, ces mélanges de sels peuvent être faits en proportions quelconques, et en se déposant de leur solution par cristallisation sur un support très poreux, ils acquièrent un état de division extrême qui renforce leur activité catalytique. Il est nécessaire, en outre, que par chauffage ces sels ne se décomposent pas avec production de gaz nocifs pour le métal ou l'oxyde du métal restant, et on a trouvé que les formiates remplissent ces conditions.

*Exemple 1.* — 52 grammes ZnO pur du commerce sont agglomérés avec de l'eau dis-

illée. Cette pâte est déposée sur 150 grammes de pierre ponce que l'on sèche ensuite à l'étuve à 120°. Les grains sont recouverts d'une croûte peu adhérente de ZnO. Sur le catalyseur ainsi préparé, on fait passer à raison de 2.000 litres à l'heure un mélange contenant :

CO.....	8,2%	60
H <sup>2</sup> .....	74,6	
CH <sup>4</sup> .....	1,6	
N <sup>2</sup> .....	15,6	

sous une pression de 800 kilogrammes à une température de 300°. La production d'alcool est insignifiante.

*Exemple 2.* — 100 grammes de formiate de zinc cristallisé sont dissous dans 350 grammes d'eau bouillante. 150 grammes de charbon actif sont chauffés au rouge dans un creuset fermé et mis dans la solution, puis la solution est évaporée à sec. Il ne reste sur les parois du récipient que très peu de formiate de zinc. Les grains de charbon sont recouverts d'une mince pellicule adhérente, la majeure partie du sel est absorbée dans les pores du charbon.

Mis en œuvre dans les conditions de l'exemple 1, ce catalyseur donne en moyenne 70 c/m<sup>3</sup> à l'heure d'alcool méthylique titrant 80° G. L.

*Exemple 3.* — 50 grammes de formiate de zinc et 50 grammes de formiate de chrome sont dissous dans 350 grammes d'eau bouillante. 150 grammes de charbon actif sont chauffés au rouge dans un creuset fermé et mis dans la solution. La solution est évaporée à sec; il ne reste sur les parois du récipient que des traces de sels. Les grains de charbon ont pris une teinte olive; il n'y a pas de croûte superficielle.

Mis en œuvre dans les conditions de l'exemple 1, un tel catalyseur donne en moyenne 146 c/m<sup>3</sup> à l'heure d'alcool méthylique titrant 85° G. L.

#### RÉSUMÉ.

Catalyseur pour la synthèse de l'alcool méthylique caractérisé :

1° Par l'emploi des formiates des métaux donnant des oxydes irréductibles, seul, ou en mélange dans les proportions quelcon-

ques, lesquels sont déposés par cristallisation de leur solution aqueuse sur un support poreux;

2° Par l'emploi de charbon activé ou charbon de bois comme support du catalyseur désigné en 1°.

Société anonyme : COMPAGNIE DE BÉTHUNE.

Par procuration :

Henri ELUVIN.