

## BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 635.950

## Procédé pour la production catalytique de composés organiques.

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

Demandé le 14 juin 1927, à 14<sup>h</sup> 5<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 3 janvier 1928. — Publié le 28 mars 1928.

(3 demandes de brevets déposées en Allemagne les 23 juin 1926 et 22 février 1927. —  
Déclaration du déposant.)

On sait qu'on peut obtenir par catalyse sous pression à haute température des hydrocarbures liquides ainsi que des composés organiques oxygénés aux dépens de mélanges d'oxydes de carbone avec l'hydrogène ou des gaz riches en hydrogène tels que le méthane. Les catalyseurs qu'on utilise à cet effet se fatiguent toutefois en général rapidement par dépôt de suie et formation de méthane.

Or, on a trouvé, d'après la présente invention, qu'on peut obtenir sous la pression atmosphérique ou sous pression modérément ou très élevée et à température élevée de façon durable des rendements relativement élevés en hydrocarbures, notamment liquides, ainsi qu'en composés organiques oxygénés, notamment en alcool méthylique, si l'on utilise des masses de contact qui renferment, en dehors de cuivre, d'argent, d'or, de zinc ou de leurs mélanges ou alliages, encore d'autres éléments, notamment ceux du groupe du fer ou leurs composés, en faible proportion et essentiellement en l'absence de supports mauvais conducteurs de la chaleur.

On obtient suivant les conditions opératoires adoptées des produits gazeux ou liquides ou les deux. Les produits liquides formés sont riches en constituants à bas point d'ébullition, et ils se prêtent fort bien à l'emploi comme combustibles pour mo-

teurs. Comme ils possèdent pour la plupart un caractère non saturé très prononcé, il n'y a généralement pas besoin d'y ajouter des antidétonants pour les utiliser dans les moteurs à compression élevée.

Entrent en ligne de compte comme additions aux masses de contact les métaux ou composés métalliques les plus divers, notamment le cobalt, le fer, le manganèse, le cérium, le chrome, le molybdène, le tungstène, le titane, puis l'antimoine, le bismuth, le zirconium, etc. Il est parfois aussi avantageux d'utiliser comme additions des mélanges de deux ou de trois substances. La proportion des additions doit être assez restreinte pour que le métal principal reste prépondérant; elle ne sera même en général de préférence que de quelques unités pour cent.

Les masses de contact peuvent être préparées des façons les plus diverses; on peut par exemple mélanger intimement de l'oxyde de cuivre avec les additions en question et en former avantageusement de petits comprimés, dont on garnit directement le four de contact.

On peut aussi imbibier du cuivre métallique poreux, tel qu'on peut l'obtenir par réduction de l'oxyde de cuivre à basse température (au-dessous de 400-500°), des additions prises à l'état de solutions.

On bien on peut faire fondre l'oxyde de cuivre avec les additions ou encore soumettre par exemple du cuivre métallique avec quelques pour cent de magnésium et de cobalt à la fusion oxydante dans un courant d'oxygène.

Un autre mode opératoire consiste par exemple à produire sur le cuivre ou sur l'argent un dépôt extrêmement fin de métaux tels que le fer, le cobalt, l'antimoine, etc., en dirigeant sur les métaux catalyseurs chauffés des composés gazeux, notamment de nature organique, des métaux accessoires, par exemples leurs composés carbonyliques, etc.

La formation des hydrocarbures ou des composés oxygénés s'effectue déjà à la pression ordinaire; elle croît toutefois en général avec l'augmentation de la pression. Ainsi, on peut opérer en toute sécurité par exemple à 200 atmosphères, voire même à 1,000 atmosphères ou au delà.

On peut faire circuler les gaz en cycle fermé ou placer plusieurs fours de contact à la suite l'un de l'autre.

On obtient également d'excellents résultats si l'on utilise, au lieu des catalyseurs définis ci-dessus, des masses de contact qui renferment du fer, du nickel ou du cobalt ou leurs composés sous une forme quelconque et en outre du cadmium ou du thallium ou leurs composés ou des mélanges de ces corps. Des masses de contact de ce genre sont déjà actives à des températures relativement basses, par exemple vers 250-300° et au-dessous. En outre, l'addition de cadmium ou de thallium, etc., permet d'éviter complètement le dépôt de suie sur les catalyseurs, même si l'on se sert de gaz riche en oxyde de carbone. Les autres éléments du huitième groupe du système périodique (platine, palladium, etc.) présentent en combinaison avec le cadmium ou le thallium également une action similaire à celle du fer, du nickel ou du cobalt. L'activité des masses de contact est encore accrue par des additions supplémentaires, par exemple de cuivre, d'or, d'argent, puis de cérium, de zirconium, d'aluminium, de vanadium, d'uranium, de chrome de molybdène, de tungstène, de manganèse, d'alcalis, d'alcalis terreux ou de leurs composés.

On peut citer comme masse de contact

appropriées de ce genre, par exemple celles qui renferment du fer, du cuivre et du cadmium, seuls ou avec encore d'autres additions. Les catalyseurs peuvent être employés sous les formes les plus diverses, par exemple sous forme d'alliages, et ils peuvent aussi être préparés des manières les plus diverses. Ainsi, on peut prendre pour point de départ par exemple des oxydes tels qu'on peut les obtenir en chauffant les nitrates avec précaution; mais on peut aussi précipiter les composants en commun de leurs solutions sous forme d'oxydes hydratés, le cas échéant en présence d'un support tel que l'amiante, la pierre ponce, etc., ou aussi mélanger intimement les oxydes ou oxydes hydratés, etc., et les placer seulement alors, éventuellement après réduction préalable, dans la chambre de contact.

On obtient aussi des catalyseurs très efficaces en se servant des sels correspondants des acides ferro ou ferricyanhydriques. On peut opérer sous la pression ordinaire ou sous pression élevée ou très élevée, même à 1000 atmosphères ou plus. Suivant les conditions opératoires adoptées, telles que température, pression, composition du gaz, masses de contact, etc., on peut obtenir des hydrocarbures liquides ou gazeux ou aussi des produits oxygénés ou des mélanges de ces produits. Les produits oxygénés consistent parfois en grande partie en esters bouillant entre 150 et 300°, qui se prêtent fort bien à l'emploi comme solvants et comme assouplissants. On peut retirer des fractions à point d'ébullition élevé des graisses et des cires de très grande valeur. Les hydrocarbures liquides peuvent servir de combustibles pour moteurs. Les hydrocarbures gazeux peuvent être séparés par refroidissement intense, par absorption au moyen de charbon activé ou par lavage aux huiles de lavage, et ils peuvent être le cas échéant transformés par un traitement ultérieur en alcools ou aussi en hydrocarbures liquides. Ils peuvent aussi trouver emploi comme gaz d'éclairage ou de chauffage, etc. Les modes opératoires connus pour la production catalytique de composés aux dépens de gaz, notamment d'oxyde de carbone et d'hydrogène, tels que par exemple la circulation des gaz en cycle fermé, l'épuration préalable des

gaz, la séparation des produits de la réaction par refroidissement ou par des masses absorbantes ou par ces deux moyens, l'épuration des gaz maintenus en circulation, ainsi que les dispositifs pour l'élimination de la chaleur produite par la réaction, etc., peuvent naturellement aussi s'appliquer judicieusement au procédé du présent brevet.

On peut, quel que soit du reste le mode d'exécution choisi du présent procédé, prendre pour point de départ les mélanges gazeux les plus divers, par exemple le gaz à l'eau, le gaz de four à coke, le gaz de gazogène, le gaz d'éclairage ou leurs mélanges, éventuellement après addition d'oxyde de carbone ou d'autres gaz et de préférence après élimination de l'acide carbonique, du soufre et du fer carbonyle. Mais on peut aussi soumettre du charbon ou des hydrocarbures, tels que le gaz naturel, etc., ou des huiles de goudron ou produits similaires à une combustion partielle au moyen d'oxygène ou de mélanges d'oxygène et de vapeur d'eau et utiliser les gaz ainsi formés après leur épuration et éventuellement après conversion catalytique d'une partie de l'oxyde de carbone par la vapeur d'eau.

On peut aussi produire l'hydrogène nécessaire à la réaction au contact du catalyseur lui-même, par exemple en remplaçant dans les gaz pris pour point de départ l'hydrogène en partie ou en totalité par de la vapeur d'eau des hydrocarbures légers, tels que le méthane, ou leurs mélanges.

Les parties des appareils qui s'échauffent et qui entrent en contact avec les gaz participant à la réaction ne sont de préférence pas faites de fer en vue d'éviter le dépôt de carbone, mais en argent, en cuivre, en bronze au manganèse, en chromo-nickel, en aluminium, en alliages de fer tels que les aciers au chrome, au tungstène ou au manganèse, en ferro-silicium, etc., ou elles sont revêtues de telles matières.

*Exemple 1.* — En dirigeant vers 350° sous 200 atmosphères de pression du gaz à l'eau sur un catalyseur préparé en mélangeant sous forme de leurs oxydes 100 parties de cuivre et 1 partie de cobalt, on obtient de façon durable un rendement abondant en hydrocarbures bouillant entre 40 et 120°, principalement de caractère saturé non. Il ne se

forme pas du tout ou tout au plus que des traces de méthane, d'éthane, de propane et de butane.

*Exemple 2.* — De l'oxyde de cuivre en forme de fil, tel qu'on l'utilise pour l'analyse élémentaire, est réduit, puis imbibé de 1 à 2 % d'oxyde de fer et de 1 % d'oxyde de zirconium sous forme de leurs nitrates. 10 cm<sup>3</sup> de ce catalyseur sont placés dans un tube résistant à la pression, revêtu intérieurement de cuivre. On y fait passer vers environ 300° et sous 20 atmosphères de pression du gaz à l'eau, préalablement purifié par passage vers 400-450° sur un catalyseur à base de cuivre activé et par absorption subséquente de l'acide carbonique et de l'hydrogène sulfuré au moyen d'eau sous pression et du fer carbonyle présent par le charbon activé. Il se forme une quantité abondante d'hydrocarbures liquides, bouillant entre 30 et 120°. Un catalyseur qui renferme de l'antimoniate de potasse au lieu d'oxydes de fer et de zirconium a une action analogue.

*Exemple 3.* — Délayer intimement avec peu d'eau 50 parties d'oxyde de cuivre, 30 parties d'oxyde d'argent, 8 parties d'oxyde de cobalt et 3 parties d'acide chromique, puis faire sécher. Diriger sur cette masse de contact vers 300° et à la pression ordinaire du mélange consistant en 50 parties d'oxyde de carbone et 50 parties d'hydrogène. On retire des gaz sortants, au moyen de charbon activé ou par refroidissement intense, des benzines liquides. Le gaz renferme en outre encore des hydrocarbures gazeux inférieurs, notamment de l'éthylène, du propane et du butane. On obtient des résultats analogues en faisant passer les gaz pris pour point de départ sans pression par un long tube de cuivre dont la surface inférieure est activée par de faibles proportions de fer.

*Exemple 4.* — Une solution qui renferme 12 parties de fer, 2 parties de cadmium et 3 parties de cuivre sous forme de leurs nitrates est précipitée par le carbonate de potasse, puis le précipité formé est bien lavé et séché. On place environ 8 cm<sup>3</sup> du catalyseur ainsi obtenu dans un tube de contact revêtu intérieurement de cuivre; puis on y fait passer vers 300-350° sous 100 atmosphères de pression 60 litres par heure de gaz à l'eau, débarrassé de façon usuelle

d'acide carbonique et de composés sulfurés. On recueille dans le condenseur sous pression, refroidi à la température ordinaire, un liquide consistant en deux couches, dont la 5 supérieure est composée principalement d'hydrocarbures, tandis que la couche inférieure consiste principalement en eau avec environ 10 % d'acides organiques et d'alcools inférieurs, notamment d'alcool méthy- 10 lique. Le catalyseur peut servir longtemps sans perdre son activité.

En intercalant derrière le condenseur un récipient garni de charbon absorbant, on peut encore recueillir des benzines, ainsi que 15 des hydrocarbures bouillant au-dessous de 20°. Le gaz sortant renferme, en dehors d'anhydride carbonique, d'oxyde de carbone et d'hydrogène, environ 2 à 5 % de méthane et de ses homologues.

20 *Exemple 5.* — Diriger comme à l'exemple 4 vers 250-300° et sous 50 à 100 atmosphères de pression du gaz à l'eau sur 8 cm<sup>3</sup> de ferro-cyanure de cadmium et de cuivre. Le rendement est encore plus élevé qu'à l'ex- 25 emple 4.

Si l'on opère sous la pression ordinaire, il faut, pour obtenir des rendements similaires, prendre des quantités beaucoup plus considérables de catalyseurs.

## RÉSUMÉ.

30

L'invention a pour objet :

1° Un procédé pour la production d'hydrocarbures et de composés organiques oxygénés par réaction catalytique des oxydes de carbone avec l'hydrogène ou les gaz riches 35 en hydrogène, tels que le méthane, ou avec la vapeur d'eau, procédé consistant à utiliser des masses de contact qui renferment, en dehors de cuivre, d'argent, d'or, de zinc ou de leurs mélanges ou alliages, encore d'au- 40 tres éléments, notamment ceux du groupe du fer, ou leurs composés, en faible proportion et essentiellement en l'absence de supports mauvais conducteurs de la chaleur, la catalyse s'effectuant sous la pression ordinaire ou 45 sous pression modérément ou très élevée et à température élevée.

2° Une variante du procédé défini sous 1°, consistant à utiliser les masses de contact qui renferment un ou plusieurs éléments du 50 huitième groupe du système périodique ou leurs composés et en outre encore du cadmium ou du thallium ou leurs composés et des mélanges de ces corps.

Société :

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

Bislat.