

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 812.290

Procédé pour préparer des hydrocarbures et leurs dérivés à partir de mélanges d'hydrogène et d'oxydes de carbone.

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

Demandé le 23 octobre 1936, à 14^h 19^m, à Paris.

Délivré le 1^{er} février 1937. — Publié le 4 mai 1937.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 14 novembre 1935. — Déclaration du déposant.)

On a déjà proposé de faire réagir de l'oxyde de carbone avec de l'hydrogène à température élevée et sous pression normale en présence de fer (ou de substances en contenant) 5 comme catalyseur, auquel cas il se forme principalement des hydrocarbures paraffiniques. Suivant un autre procédé, dans lequel on fait réagir sous pression élevée les matières premières susindiquées, ce sont principalement 10 des produits renfermant de l'oxygène qu'on obtient. Les catalyseurs employés pour ces procédés sont en général très friables et très sensibles aux actions mécaniques.

Or on a trouvé contrairement à toute 15 tentative que la formation d'hydrocarbures ou de leurs dérivés à partir de mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène se déroule avec d'excellents rendements non seulement sous la pression normale mais aussi sous pression 20 élevée à condition d'effectuer cette réaction à température élevée en présence de catalyseurs obtenus en traitant à l'état fondu de l'oxyde magnétique de fer au moyen de gaz réducteurs et de préférence au moyen d'hydrogène ou de gaz en contenant, l'opération 25 s'effectuant à des températures supérieures à 300° C. et ces catalyseurs renfermant de préférence des substances complémentaires actives, en particulier du titane ou du silicium ou leurs composés. Les catalyseurs ainsi 30

obtenus sont très durs et compacts et possèdent une très bonne activité. L'oxyde magnétique de fer fondu employé pour leur préparation s'obtiendra utilement en fondant dans un courant d'oxygène du fer métallique 35 qu'on emploiera de préférence à l'état subdivisé, par exemple sous forme de poudre ou de copeaux; mais on peut aussi employer n'importe quel composé du fer qui, par fusion ou par refroidissement subséquent, conduit 40 à un produit constitué par de l'oxyde magnétique de fer ou en contenant, c'est-à-dire en particulier par l'oxyde magnétique de fer lui-même ou par de l'oxyde de fer ordinaire qui dégage de l'oxygène à la température de 45 fusion, ou par la substance qu'on dénomme souvent protoxyde de fer, qui n'est pas stable comme composé unitaire dans les conditions ordinaires et qui constitue au contraire un 50 mélange d'oxyde magnétique de fer et de fer métallique (voir Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, volume sur le fer, partie B, p. 26). Les produits susceptibles d'être obtenus au moyen de ces catalyseurs se composent en majeure partie d'hydrocarbures, en 55 particulier de caractère non saturé, et ne contiennent que de faibles quantités de substances oxygénées.

Les catalyseurs susindiqués possèdent une activité particulièrement élevée lorsqu'on les 60

Prix du fascicule : 6 francs.

prépare en employant des substances complémentaires activantes. On a constaté que pour les fins considérées ici le titane et le silicium ou leurs composés, comme par exemple le dioxyde de titane ou le dioxyde de silicium, possèdent surtout un fort pouvoir activant. De bons activateurs sont en outre l'uranium, le manganèse, le tungstène, le chrome et le molybdène et leurs composés, ainsi que le cuivre et l'argent et leurs composés, ou le potassium, le calcium, le magnésium et le baryum et leurs composés. Ces substances complémentaires peuvent toute s'employer en proportion s'élevant jusqu'à 20 % (par rapport au fer). Sont également avantageuses de petites quantités (jusqu'à environ 6 %) de nickel et de cobalt et de composés de ces métaux.

Des catalyseurs doués d'une action particulièrement favorable sont ceux qui renferment à titre complémentaire deux ou plusieurs des métaux susindiqués ou de leurs composés. Parmi ces catalyseurs ceux qui renferment du titane ou du silicium ou leurs composés ou ces deux éléments à la fois ou leurs composés sont de même avantageux. En général, le catalyseur renfermera en outre du fer une proportion convenable (jusqu'à 20 %) de silicium ou de titane ou ces deux éléments, le cas échéant sous forme de leurs composés, ainsi qu'un métal lourd différent du fer et un métal alcalin, en particulier le potassium, de préférence également un métal alcalino-terreux et le cas échéant, à titre d'adjuvant supplémentaire, une petite quantité de cobalt ou de nickel. L'adjonction d'une petite proportion d'étain ou de plomb s'oppose très bien à un dépôt de carbone dans le catalyseur. Naturellement, lesdits éléments à ajouter peuvent s'employer tous sous forme de leurs composés. Une humidification de la composition avant sa fusion a dans bien des cas pour effet d'accroître l'activité.

La préparation de ces catalyseurs est simple et s'effectuera de la meilleure façon en mélangeant de la poudre ou des copeaux de fer avec les substances complémentaires activantes, en introduisant le tout dans un creuset convenable, de préférence un creuset de fer à double paroi refroidi à l'eau, en y enflammant un fragment de papier ou de bois et en soufflant dessus un fort courant d'oxy-

gène. Par suite de la grande chaleur de réaction résultant de la combustion du fer par l'oxygène, la masse est portée au rouge blanc jusqu'à ce que la presque totalité du fer se soit transformée en oxyde magnétique de fer.

Cet oxyde magnétique de fer fondu et renfermant les substances complémentaires activantes susindiquées sera traité avant son emploi au moyen de gaz réducteurs soit dans le four où s'effectue la réaction des gaz renfermant de l'oxyde de carbone soit dans un appareil spécial. Au gaz réducteur on ajoutera avantageusement en bien des cas de l'ammoniac. Le traitement au moyen des gaz réducteurs peut s'effectuer sous pression normale, ou bien sous pression élevée. Sous pression normale la température sera relativement élevée, dans la plupart des cas comprise entre 450 et 850° C.; sous pression élevée elle est en règle générale supérieure à 400° C.

Les produits obtenus suivant le présent procédé par le traitement des mélanges d'hydrogène et d'oxyde de carbone sont constitués, abstraction faite de l'anhydride carbonique, d'un peu d'eau et de petites quantités de dérivés d'hydrocarbures renfermant de l'oxygène, par des hydrocarbures qui sont en majeure partie non saturés et qui ne sont saturés que dans une faible proportion.

Il y a intérêt, lors de la réaction de l'hydrogène avec l'oxyde de carbone en présence des catalyseurs susindiqués, à éliminer rapidement la chaleur de réaction, car autrement les catalyseurs peuvent être surchauffés au point de s'agglutiner. La température de réaction sera avantageusement comprise entre environ 300 et 420° C.; la pression sera utilement supérieure à 50 atm. et de préférence comprise entre 100 et 250 atm. Toutefois et comme il a été dit ci-dessus, on peut aussi opérer sous la pression normale.

Exemple 1. — Dans un creuset de fer refroidi à l'eau fondre au moyen d'oxygène 1.000 gr. de poudre de fer obtenue par décomposition du ferro-carbonyle avec 50 gr. de nitrate d'uranyle et 50 gr. de dioxyde de titane. Après refroidissement le produit de fusion constitue une masse solide et dure; la réduire en granules de 50 à 10 mm. et la traiter à une température de 460° C. au moyen d'hydrogène.

Etaler 330 cm³ du catalyseur ainsi obtenu en couche d'environ 1 à 2 cm. d'épaisseur entre deux serpentins chauffants aplatis faits de tube de cuivre et placés dans un four stable aux hautes pressions et faire passer ensuite de haut en bas à travers le catalyseur un mélange gazeux comprenant environ 50 % d'oxyde de carbone et 50 % d'hydrogène. A travers les serpentins chauffants on fera à assurer le chauffage et à absorber la chaleur de réaction. Dans la chambre catalytique on maintiendra une pression de 75 à 80 atm. et une température de 370 à 410° C.; le gaz traversera la chambre à raison de 300 litres à l'heure (par rapport au gaz final). Ce dernier renferme en moyenne par mètre cube 73 cm³ d'huile et 157 cm³ d'hydrocarbures condensables sous la pression normale et à une température de — 80° C., ces hydrocarbures, de même que l'huile, étant principalement de nature oléfinique. L'huile obtenue renferme en outre 2,3 % d'oxygène; elle a toutefois un indice d'iode de 110. La composition volumétrique du gaz final après condensation des fractions liquéfiables à la température ordinaire est la suivante :

- 38,3 % de CO²;
 5,1 % de CⁿH²ⁿ(n > 2);
 18,4 % de CO;
 24,0 % de H²;
 10,2 % de CⁿH²ⁿ + 2(n = 1,3);
 3,7 % de N².

La fraction aqueuse des produits liquides obtenus, qui est de 71 cm³ par m³ de gaz final, renferme environ 5 % d'alcools.

Exemple 2. — Dans un creuset de fer réfrigéré à l'eau fondre ensemble 1.000 gr. de poudre de fer, 5 gr. de dioxyde de titane, 5 gr. de nitrate d'uranyle et 10 gr. d'oxyde de calcium dans un courant d'oxygène. Après refroidissement concasser le produit de fusion obtenu, le traiter ensuite à une température de 460° C. au moyen d'hydrogène puis l'oxyder à la même température au moyen d'air et enfin le traiter à nouveau à cette même température au moyen d'hydrogène.

Disposer 1.075 cm³ de ce catalyseur dans un four stable aux hautes pressions de 100 mm. de diamètre intérieur en 8 couches de 4 cm. d'épaisseur chacune sur un serpentín chauffant à travers lequel on refoulera de

la vapeur d'eau surchauffée. Faire passer à travers le four, à une température de 380 à 410° C. et sous une pression de 50 à 100 atm., suffisamment de gaz mixte comprenant 47 à 50 % d'oxyde de carbone et 53 à 50 % d'hydrogène pour qu'on obtienne par heure 500 litres de gaz final. On recueille ainsi 50 à 70 gr. d'huile, 60 à 90 gr. d'hydrocarbures volatils et 100 gr. d'eau par mètre cube de gaz final. L'huile renferme 0,11 à 0,5 % d'oxygène et présente un indice de saponification de 1,9 à 4,5 et un indice d'iode de 155. Les hydrocarbures volatils se composent principalement d'oléfines renfermant 3 à 5 atomes de carbone.

Exemple 3. — Mélanger 1.000 gr. de poudre de fer avec 50 gr. de poudre de silicium, 50 gr. d'acide molybdique, 1 gr. d'oxyde de nickel, 50 gr. de potasse caustique et 50 gr. d'eau, puis fondre ce mélange dans un courant d'oxygène. Ayant laissé refroidir et concassé le produit de fusion, le traiter à une température de 650° C. au moyen d'un mélange de 2 parties d'hydrogène et de 1 partie d'ammoniac.

Introduire le catalyseur ainsi obtenu dans un tube stable aux hautes pressions de 16 mm. de diamètre intérieur et de 500 mm. de longueur sous forme d'une couche de 250 mm. de longueur. Y faire ensuite passer à une température de 350 à 400° C. et sous une pression de 110 à 150 atm. un mélange gazeux renfermant 34 % d'oxyde de carbone et 66 % d'hydrogène. On recueille par heure 10 litres de gaz final; sa composition volumétrique est la suivante :

- 23,0 % de CO²;
 4,4 % de CⁿH²ⁿ(n > 2);
 2,6 % de CO;
 47,0 % de H²;
 19,0 % de CH⁴;
 4,0 % de H².

1 m³ de gaz final renferme 360 cm³ d'huile et d'hydrocarbures volatils et 54 cm³ d'eau.

RÉSUMÉ :

1° Procédé pour faire réagir de l'oxyde de carbone avec de l'hydrogène en vue d'obtenir des produits renfermant des hydrocarbures liquides et gazeux ou leurs dérivés, consistant à effectuer cette réaction en présence de cata-

lyseurs obtenus en traitant de l'oxyde magnétique de fer fondu au moyen de gaz réducteurs, de préférence au moyen d'hydrogène ou de gaz en contenant, à des températures supérieures à 300° C.;

5 2° Les catalyseurs renferment à titre de substances complémentaires du titane ou du silicium (ou les deux) ou leurs composés;

10 3° Les catalyseurs renferment à titre de substances activantes, en outre du titane ou du silicium (ou des deux) ou de leurs composés, des métaux lourds, de préférence de l'uranium, du manganèse, du tungstène, du chrome, du molybdène, du cuivre ou de l'argent ou leurs composés, ou de petites quantités de nickel ou de cobalt ou de leurs composés;

15 4° Les catalyseurs renferment à titre de substances activantes, en outre du titane ou du silicium (ou des deux) ou de leurs composés et de métaux lourds, des composés des

métaux alcalins, en particulier du potassium, ou des métaux alcalino-terreux;

5° On effectue la réaction de l'oxyde de carbone avec l'hydrogène sous une pression élevée, de préférence supérieure à 50 atm. et en particulier comprise entre 100 et 250 atm. et utilement à une température comprise entre 200 et 420° C.;

6° Le traitement des catalyseurs au moyen de gaz réducteurs s'effectue à des températures comprises entre 400 et 850° C., avec ou sans application d'une pression élevée et le cas échéant en présence d'ammoniac;

7° A titre de produits industriels nouveaux, les hydrocarbures et leurs dérivés préparés par le procédé ci-dessus défini.

Société dite :

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

BLÉRY.