

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 814.636

Procédé pour préparer des hydrocarbures intéressants et leurs dérivés à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène.

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

Demandé le 14 novembre 1936, à 10<sup>h</sup> 55<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 22 mars 1937. — Publié le 26 juin 1937.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 30 novembre 1935. — Déclaration du déposant.)

Il est déjà connu de préparer, à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, à température élevée, sous pression normale légèrement élevée ou diminuée et en présence de catalyseurs gazeux, liquides ou solides ou sous plusieurs de ces formes, des hydrocarbures ou leurs dérivés. Comme catalyseurs pour ces réactions on a jusqu'à ce jour employé les métaux du 8° groupe, en particulier le fer, le cobalt ou le nickel ou leurs composés, conjointement à des adjuvants. Sous ce rapport l'emploi de supports comme la terre d'infusoires, le gel de silice etc., à l'effet de mieux répartir le catalyseur, s'est révélé comme avantageux. Avant d'employer ces catalyseurs on les a réduits au moyen d'hydrogène, des températures s'élevant jusqu'à environ 450° C. étant alors employées. Toutefois, lorsqu'on opérait sous pression, divers inconvénients accompagnaient l'emploi de ces catalyseurs. La formation de gaz était alors très considérable et de plus il se produisait une rapide destruction des catalyseurs par suite d'une formation de composés carbonyliques et souvent aussi d'un dépôt de suie.

Or on a trouvé que la réaction de l'oxyde de carbone avec l'hydrogène à température élevée avec formation d'hydrocarbures liquides, solides et gazeux s'effectue d'une

façon particulièrement avantageuse et sans s'accompagner des inconvénients susindiqués en présence de catalyseurs tels qu'on les obtient par traitement thermique de composés métalliques ou de substances contenant, utilement de composés des métaux lourds, en particulier ceux du 8° groupe du système périodique, à des températures supérieures à 500° C., utilement supérieures à 600° C., mais cependant inférieures au point de fusion du composé métallique envisagé dans chaque cas ou du métal auquel il donne naissance.

Des composés métalliques convenables sont en particulier les oxydes ou les composés qui, tels que les nitrates, hydroxydes ou carbonates, se transforment en oxydes par simple chauffage à des températures élevées, s'élevant au besoin jusqu'à 1.000° C. ou plus. Le traitement thermique desdits composés métalliques s'effectuera utilement en présence de gaz ayant une action réductrice, en particulier d'hydrogène ou de gaz en contenant, le traitement thermique et la réduction s'effectuant en ce cas en une seule et même phase opératoire. On peut alors opérer à des températures supérieures à 500, 600, 800, 1.000° C. ou plus, mais cependant toujours au-dessous du point de fusion du composé métallique considéré ou du

Prix du fascicule : 6 francs.

métal auquel il donne naissance. Il se produit alors une agglutination des catalyseurs qui, à l'encontre des notions connues d'ailleurs en matière de catalyseurs, rend ces derniers particulièrement propres à la synthèse d'hydrocarbures liquides, car les catalyseurs ainsi préalablement traités permettent d'éviter les réactions secondaires nuisibles.

Il est également possible d'effectuer le traitement thermique en plusieurs étapes, par exemple en chauffant tout d'abord les composés métalliques en présence de gaz non réducteurs, comme par exemple l'azote ou l'air, à des températures supérieures à 500° C. et les traitant ensuite au moyen de gaz réducteurs. Le traitement au moyen de gaz réducteurs peut en ce cas s'effectuer à des températures moins élevées, par exemple de 300, 400, 450 ou 500° C.

Le traitement des composés métalliques en une ou deux étapes peut s'effectuer sous la pression normale tout comme sous des pressions d'un ordre de grandeur quelconque, comme par exemple 2, 5, 10, 50, 100 atm. ou plus.

Des composés qui se sont révélés comme particulièrement avantageux sont ceux des métaux du 8° groupe du système périodique, en particulier les composés du fer, mais aussi ceux du cobalt et du nickel. On peut en ce cas partir des hydroxydes précipités ou d'oxydes qu'on aura obtenus par exemple par décomposition des nitrates. Afin d'augmenter l'activité des catalyseurs on peut employer des substances complémentaires comme par exemple les oxydes ou les hydroxydes de l'aluminium, le dioxyde de silicium, la terre d'infusoires, etc. On peut aussi utiliser avantageusement d'autres substances complémentaires activantes, comme les composés du cuivre, du titane, du manganèse, du tungstène, du molybdène, du chromen du thorium, du cérium, du zirconium ou d'autres terres rares. On a constaté aussi que la présence de proportions convenables d'alcalis ou de terres alcalines agit favorablement dans certains cas sur la formation des hydrocarbures.

La réaction de l'oxyde de carbone avec l'hydrogène s'effectuera à des températures supérieures à 150° C., utilement comprise entre 200 et 450° C. On peut pour cela opérer sans élévation de pression ou sous pression réduite. Toutefois, il y a intérêt à employer des pressions élevées, comme par exemple de 5, 10, 20, 50, 100 atm. ou plus.

*Exemple.* — Chauffer dans un courant d'hydrogène à une température de 850° C. de l'hydroxyde de fer précipité auquel on aura ajouté 5% d'hydroxyde d'aluminium. Après refroidissement faire passer sur le catalyseur ainsi obtenu, sous une pression de 12 atm. et à une température d'environ 220 à 320° C., un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène composé de 2 parties de celui-ci et d'une partie de celui-là. Il se forme alors avec un très bon rendement, en outre d'hydrocarbures gazeux, des hydrocarbures liquides et solides qui renferment une faible proportion de composés contenant de l'oxygène.

#### RÉSUMÉ :

1° Procédé pour faire réagir de l'oxyde de carbone avec de l'hydrogène en vue de produire des hydrocarbures liquides, solides et gazeux ou leurs dérivés, consistant à employer des catalyseurs préparés en décomposant par la chaleur des composés métalliques ou des substances en contenant, en particulier des composés du 8° groupe du système périodique, à des températures supérieures à 500° C., de préférence supérieures à 600° C. mais cependant inférieures au point de fusion du composé métallique considéré ou du métal auquel il donne naissance ;

2° Le traitement thermique servant pour la préparation du catalyseur s'effectue en présence de gaz réducteurs, en particulier d'hydrogène ou de gaz en contenant.

Société dite : I. G. FARBENINDUSTRIE  
AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :  
BLÉTRY.