

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 823.302

Procédé pour transformer au moyen d'hydrogène le monoxyde de carbone en hydrocarbures ou leurs dérivés oxygénés.

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

Demandé le 19 juin 1937, à 13<sup>h</sup> 23<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 11 octobre 1937. — Publié le 18 janvier 1938.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 1<sup>er</sup> juillet 1936. — Déclaration du déposant.)

La présente invention se rapporte à la production d'hydrocarbures gazeux, solides et en particulier liquides, ou de leurs dérivés oxygénés, à partir du monoxyde de carbone et de l'hydrogène.

La transformation du monoxyde de carbone au moyen d'hydrogène à des températures élevées et en présence de catalyseurs pour former lesdits hydrocarbures ou leurs dérivés oxygénés conduit à un grand dégagement de chaleur qui présente des difficultés parce qu'on ne peut éliminer celle-ci que par des mesures fastidieuses, tandis qu'à des températures supérieures à celle de la réaction proprement dite il peut facilement se produire une décomposition du monoxyde de carbone avec formation d'anhydride carbonique et de carbone (accompagnée d'une intense formation de méthane) surtout lorsqu'on emploie des catalyseurs contenant du fer, du nickel ou du cobalt, ce qui peut facilement aboutir à une obstruction de l'installation.

Or on a trouvé qu'on diminue considérablement ces difficultés et que, contrairement à toute attente, on obtient un rendement très élevé et presque théorique en hydrocarbures liquides à la température ordinaire et en dérivés oxygénés de ceux-ci (tels que des alcools, des aldéhydes, des

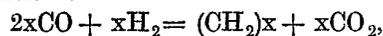
acides, etc.), en prenant soin que le gaz introduit dans la chambre de réaction contienne une forte proportion d'un ou plusieurs gaz autres que le monoxyde de carbone ou l'hydrogène, de préférence de gaz non susceptibles d'exercer une action réductrice dans les conditions opératoires. Comme gaz de ce genre l'anhydride carbonique est particulièrement utile; on peut aussi l'employer conjointement à d'autres gaz, par exemple l'azote. Toutefois, au lieu d'anhydride carbonique, on peut aussi employer d'autres gaz comme le méthane. La proportion de gaz d'accompagnement dans le gaz introduit dans la chambre de réaction sera habituellement de plus de 20 % et avantageusement de plus de 40 %, par exemple jusqu'à environ 80 à 90 %.

On peut maintenir la teneur voulue en gaz d'accompagnement en faisant passer plusieurs fois le gaz à travers la chambre de réaction et en n'éliminant après chaque sortie que les constituants qui sont liquides à une température comprise entre 0 et 50° C., et sous une pression d'environ 100 atm. L'anhydride carbonique engendré au cours de la réaction et dont on peut favoriser la formation au lieu de celle d'eau en maintenant certaines conditions quant au catalyseur, à la température, etc., demeure

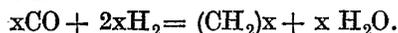
Prix du fascicule : 8 francs.

ainsi en majeure partie dans le gaz en circulation jusqu'à une certaine concentration suivant les conditions de séparation. Il n'est pas nécessaire de réintroduire complètement dans l'espace de réaction le gaz non transformé ni le gaz d'accompagnement. La restitution d'une partie seulement de ces gaz est aussi avantageuse en bien des cas. De même, lesdits gaz n'ont pas à être restitués au même espace de réaction; lorsqu'on opère dans plusieurs enceintes, les gaz qui s'échappent de l'une d'elles peuvent aussi être introduits dans une autre enceinte. Lorsque, l'anhydride carbonique étant employé comme gaz d'accompagnement, la concentration de ce dernier est dépassée, il se dissout dans une large mesure dans l'eau également formée, ou bien il se sépare finalement à l'état liquide, surtout lorsqu'on opère sous pression élevée. C'est ainsi que dans le cas de l'anhydride carbonique on peut maintenir d'une manière très simple une concentration désirée en gaz d'accompagnement. Lorsqu'il y a une formation insuffisante de gaz d'accompagnement on peut ajouter tels quels de tels gaz au gaz de circulation ou au gaz neuf. Lorsque la concentration en gaz qui ne s'éliminent pas facilement, comme l'hydrogène ou le méthane, devient trop forte, on peut dériver une partie du gaz de circulation et la débarrasser des gaz d'accompagnement.

Le procédé suivant la présente invention revêt un intérêt particulier dans la préparation d'hydrocarbures liquides à partir de mélanges de monoxyde de carbone et d'hydrogène sous pression élevée et en présence de catalyseurs renfermant des métaux du 8<sup>e</sup> groupe du système périodique, en particulier du fer. En présence desdits gaz d'accompagnement, la réaction du monoxyde de carbone avec l'hydrogène se déroule en majeure partie avec formation d'hydrocarbures et d'anhydride carbonique suivant l'équation :



mais il se forme également de l'eau suivant l'équation :



Comme chambre de réaction on peut employer un simple tube d'un matériau convenable dans lequel le catalyseur est

disséminé, de préférence en couches minces pour permettre au gaz de passer facilement au travers. La chambre de réaction peut être munie d'un dispositif de chauffage convenable pour la mise en route de la réaction. Avec la chambre de réaction, et au besoin en aval d'un échangeur de chaleur, communique un refroidisseur qui refroidit le gaz en même temps qu'il condense les hydrocarbures liquides à la température ordinaire ainsi que l'eau et qu'une petite quantité d'anhydride carbonique. Une pompe de circulation de gaz connexe ramène le gaz dans la chambre de réaction, au besoin par l'intermédiaire d'un échangeur de chaleur ou d'un dispositif de réchauffage spécial ou des deux à la fois. La température de réaction est comprise entre 150 et 500° C., de préférence entre 200 et 400° C. Il est avantageux d'opérer sous une pression élevée, par exemple de 5, 10, 20, 50 ou 100 à 300 ou 500 atm. ou plus.

Le gaz de circulation qui s'échappe de la chambre de réaction et qui est chargé de l'excès de la chaleur dégagée par la réaction se compose dans une large mesure d'anhydride carbonique et contient également des oléfines, du méthane et ses homologues, de l'azote, de la vapeur d'eau et du monoxyde de carbone et de l'hydrogène intacts.

Un avantage particulier du procédé suivant la présente invention réside en ce que le gaz neuf introduit dans la chambre de réaction en outre du gaz de circulation peut avoir une forte teneur en monoxyde de carbone, par exemple de 40 à 70 %, et une teneur en hydrogène plus faible qu'à l'ordinaire, par exemple de 40 à 30 %, de préférence de moins de 50 à 30 %, de sorte que le rapport du monoxyde de carbone à l'hydrogène n'a pas à être de 1 : 2 comme d'ordinaire. Un rapport de l'hydrogène au monoxyde de carbone correspondant sera également maintenu dans l'espace de réaction.

L'exemple ci-après mettra mieux en lumière la nature de la présente invention, mais celle-ci ne se limite pas à cet exemple. Les parties et proportions sont en volume.

*Exemple.* — Comme chambre de réaction on emploie un tube stable aux hautes pressions ayant un diamètre extérieur de 80 millimètres et une hauteur de 1 mètre, chauffé

extérieurement et dans lequel est réparti en 30 couches un catalyseur composé d'oxyde ferrosferrique additionné de composés uraniques, titaniques et potassiques (qu'on aura préparé en fondant de la poudre de fer en présence d'oxyde de titane, de nitrate d'uranyle et de potasse caustique en proportions en poids de 1000 : 50 : 50 : 5 dans un courant d'oxygène et réduisant le produit de fusion au moyen d'hydrogène à une température de 400° C., dans la chambre de réaction sous une pression de 150 atm.). En aval de la chambre de réaction sous une pression de 150 atm.). En aval de la chambre de réaction est disposé un refroidisseur et au-dessous de lui un séparateur pour les produits liquides. A la sortie du séparateur affectée aux gaz est reliée une pompe de circulation qui renvoie le gaz résiduel dans la chambre de réaction.

Comme gaz neuf on introduit en aval de la pompe de circulation un mélange d'environ 3 parties de monoxyde de carbone et de 2 parties d'hydrogène renfermant environ 0,5 % d'azote. Dans l'ensemble de l'appareil on maintient une pression élevée d'environ 100 atm. ; la température à l'intérieur de la chambre de réaction est comprise entre environ 265 et 300° C. Le gaz de circulation est envoyé à travers la chambre de réaction à raison d'environ 4 mètres cubes (calculés dans les conditions normales) par heure.

Le gaz introduit dans la chambre de réaction a la composition suivante :

35	CO <sub>2</sub> .....	51,0 %
	C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> .....	2,5 %
	CO. ....	22,0 %
	H <sub>2</sub> .....	10,0 %
	CH <sub>4</sub> et homologues.....	12,0 %
40	N <sub>2</sub> .....	3,0 %

Les 12 % de méthane et homologues sont constitués pour environ 20 % d'homologues.

Suivant cet exemple on maintient donc un fort pourcentage de gaz d'accompagnement. Les produits liquides retirés quotidiennement se composent de 2.270 cmc. d'huile qui, d'après l'analyse élémentaire, renferme 82,2 % de carbone, 13,1 % d'hydrogène, 0,1 % d'azote et 4,6 % d'oxygène. 55 % du produit liquide bouillent aux

températures comprises entre 40 et 200° C., et les 45 % restants entre 200 et 350° C. On obtient également 750 cmc. d'eau ayant une réaction acide et contenant environ 7,5 % d'alcools. A l'effet d'éliminer les gaz d'accompagnement qui pourraient être en excès on soustrait par jour environ 1,2 m<sup>3</sup> du gaz de circulation. Par l'élimination des produits liquides l'anhydride carbonique qui s'y trouve dissous est également éliminé.

Lorsqu'on opère ainsi qu'il a été dit ci-dessus il ne se forme pour 2.270 cmc. ou 1.800 gr. d'huile que 140 litres ou environ 92 à environ 110 gr. de méthane et d'homologues gazeux; autrement dit, la formation de méthane et d'homologues gazeux ne s'élève qu'à environ 6 % de la formation d'huile, c'est-à-dire que la transformation du mélange de monoxyde de carbone en produits liquides intéressants est de 94 %. C'est là un taux qui n'avait encore jamais été atteint par les procédés connus à ce jour.

#### RÉSUMÉ :

1° Procédé pour préparer des hydrocarbures ou leurs dérivés oxygénés en transformant du monoxyde de carbone au moyen d'hydrogène à température élevée et en présence d'un catalyseur, consistant à introduire dans l'espace de réaction un mélange d'hydrogène, de monoxyde de carbone et de gaz inerte renfermant moins d'hydrogène que de monoxyde de carbone et dans lequel la proportion de gaz inerte est comprise entre environ 20 et environ 90 %;

2° On emploie un mélange gazeux contenant de l'hydrogène et du monoxyde de carbone en rapport compris entre moins de 50 et 30 parties d'hydrogène pour plus de 50 à 70 parties de monoxyde de carbone;

3° Comme gaz inerte on emploie un gaz renfermant principalement de l'anhydride carbonique;

4° On emploie le gaz inerte en rapport compris entre plus de 40 et 90 % du mélange gazeux introduit dans l'espace de réaction;

5° On transforme le monoxyde de car-

bone au moyen d'hydrogène sous une pres- sion supérieure à 5 atm. ;	veaux, les hydrocarbures ou leurs dérivés	5
6° A titre de produits industriels nou-	oxygénés préparés par le procédé ci-dessus défini.	

Société dite : I. G. FARBENINDUSTRIE  
AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

Blétry.