

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 841.030

Procédé pour faire réagir l'oxyde de carbone avec l'hydrogène:

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

Demandé le 22 juillet 1938, à 14<sup>h</sup> 49<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 28 janvier 1939. — Publié le 9 mai 1939.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 26 août 1937. — Déclaration du déposant.)

On a déjà proposé d'effectuer dans un milieu liquide la réaction de l'oxyde de carbone avec l'hydrogène pour produire des hydrocarbures dont la molécule renferme plus d'un atome de carbone ou des dérivés oxygénés solides ou liquides d'hydrocarbures, par exemple du méthanol ou des alcools supérieurs comme l'alcool isobutylique, ou des cétones, des aldéhydes, des acides, etc., ou plusieurs de ces substances à la fois.

Or on a trouvé que cette réaction en milieu liquide se déroule d'une manière particulièrement avantageuse lorsqu'on emploie comme catalyseurs des métaux lourds agglutinés, en particulier des métaux du groupe 8 du système périodique et parmi eux surtout le fer.

Pour la production de ces métaux agglutinés on part utilement d'une poudre métallique ou d'un métal poreux. Ces derniers peuvent se préparer d'une manière quelconque, la poudre métallique, par exemple en décomposant les composés carbonyliques correspondants comme le ferro-carbonyle, ou en réduisant des oxydes, hydroxydes ou autres composés pulvérulents tels que des nitrates, des carbonates, des oxalates, etc., qui redonnent les métaux par traitement à température élevée; le métal poreux, par réduction d'oxydes, hydroxydes et autres

sous forme de morceaux, ou par compression de poudres métalliques.

L'agglutination des métaux s'effectuera à des températures supérieures à 500° C., ou mieux au-dessus de 600° C., par exemple de 700, 800, 900 ou 1.000° C., de manière que l'espace occupé par le métal devienne visiblement plus petit; dans le cas de poudres métalliques, il se produit une agglomération des particules de poudre, et dans le cas de métaux poreux une diminution de la porosité. En général, la diminution de volume est supérieure à 10 %. Cependant, on n'élèvera pas la température au point qu'une fusion des métaux se produise. Pour l'agglutination, on peut opérer en présence de gaz non oxydants comme l'azote. Il est souvent avantageux d'opérer en présence de gaz réducteurs, comme l'hydrogène ou des gaz en contenant. On peut également effectuer l'agglutination dans le vide. Si l'on part de composés métalliques réductibles, comme par exemple les oxydes des métaux du 8<sup>e</sup> groupe, on peut d'abord les transformer en leurs métaux par traitement à température relativement peu élevée, par exemple de 400 ou 500° C., au moyen de gaz réducteurs, auquel cas il ne se produit pas encore d'agglutination, puis effectuer l'agglutination à des températures dépassant

Prix du fascicule : 10 francs.

500 ou, mieux, 600° C. en présence de gaz non oxydants ou dans le vide. Mais la réduction et l'agglutination peuvent également s'effectuer en une seule opération en 5 traitant par exemple un oxyde à des températures élevées au moyen de gaz réducteurs jusqu'à ce qu'il se produise non seulement une réduction mais aussi une agglutination du métal résultant de cette 10 réduction. Il est en général facile d'y parvenir par un traitement relativement court du composé métallique, en particulier de l'oxyde, à des températures élevées, ou par un traitement plus long à des températures 15 moins élevées, auquel cas il y a lieu d'adapter la vitesse d'écoulement et la pression partielle du gaz réducteur, par exemple de l'hydrogène, à la vitesse de réduction du composé métallique traité.

20 L'agglutination peut également s'effectuer dans divers étages de pression, par exemple en opérant d'abord sous la pression normale et ensuite à la même ou à une autre température, mais sous une pression 25 élevée, par exemple de 2, 5, 10, 50, 100 atm. ou plus. De même, dans l'agglutination en une seule étape, on peut employer des pressions élevées.

30 Afin d'augmenter son activité, on peut ajouter à la poudre métallique ou au métal poreux d'autres substances, par exemple les oxydes ou les hydroxydes de l'aluminium, le dioxyde de silicium, la terre d'infusoires, puis des composés du cuivre, du 35 titane, du manganèse, du tungstène, du molybdène, du chrome, du thorium, du cérium, du zirconium ou d'autres terres rares. Employés à des doses convenables, les alcalis ou les terres alcalines exercent 40 eux aussi une influence favorable sur la formation d'hydrocarbures à partir du mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène.

Comme milieu liquide, on peut employer 45 utilement dans les mêmes conditions des hydrocarbures liquides ou fondus, comme par exemple des huiles minérales ou leurs fractions, des huiles de goudron, des produits d'hydrogénation sous pression ou de la paraffine, d'une manière particulièrement 50 avantageuse des huiles qu'on aura obtenues lors de la réaction de l'oxyde de carbone avec l'hydrogène.

Pour la réaction de l'oxyde de carbone avec l'hydrogène en vue d'obtenir des hydrocarbures ou leurs dérivés oxygénés en 55 présence des catalyseurs décrits, on opérera sous des pressions telles que l'état liquide soit maintenu dans la zone de réaction: si le milieu liquide bout à une température suffisamment élevée, on peut naturellement 60 opérer aussi sous la pression normale. Par « état liquide » il faut entendre également un état au-dessus de la température critique du milieu liquide pour lequel la densité ne diffère pas sensiblement de celle du milieu 65 à la température critique et sous la pression critique.

Les produits liquides formés seront soutirés, sans interruption ou à des intervalles déterminés, du récipient de réaction en 70 quantité telle qu'une quantité suffisante de milieu liquide demeure dans celui-ci. On peut aussi conduire en cycle fermé une partie du milieu liquide et chasser par distillation de l'huile de retour les consti- 75 tuants nouvellement formés.

On a trouvé en outre que le mode d'action avantageux des catalyseurs considérés ici, loin de se limiter à l'opération effectuée en milieu liquide ordinaire, c'est-à-dire 80 dans la phase liquide, permet au contraire d'obtenir des résultats excellents dans d'autres cas où un liquide environne le catalyseur, par exemple lorsqu'on effectue la 85 réaction en faisant ruisseler un liquide sur le catalyseur sans que le niveau du liquide soit maintenu dans le récipient de réaction, auquel cas le liquide environnant le catalyseur ne forme qu'une mince couche superficielle, ainsi qu'il est dit au brevet 90 français du 12 décembre 1936 n° 814.853.

La réaction de l'oxyde de carbone avec l'hydrogène s'effectuera avantageusement à des températures comprises entre environ 180 et 450° C., et utilement sous des pres- 95 sions élevées, comme par exemple de 5, 10, 20, 50, 100 atm. ou plus. Mais on peut également opérer sous la pression normale.

L'oxyde de carbone et l'hydrogène, qui sont les gaz primitifs, peuvent s'employer 100 en quantités volumétriquement égales, bien qu'il puisse y avoir plus d'oxyde de carbone que d'hydrogène ou plus d'hydrogène que d'oxyde de carbone. On peut de même ajou-

ter des quantités complémentaires d'oxyde de carbone ou d'hydrogène ou des deux gaz en divers points du récipient de réaction. Dans bien des cas il est avantageux de  
5 faire réagir des mélanges gazeux contenant plus de 50 % d'oxyde de carbone, par exemple 60 à 70 %.

*Exemple.* — Humecter d'eau de la poudre de fer qu'on aura obtenue par décom-  
10 position pyrogénée de ferro-carbonyle, la comprimer en pilules et chauffer ensuite ces dernières durant 6 heures dans un courant d'hydrogène à une température de 850° C.

15 Après refroidissement, garnir avec le catalyseur ainsi obtenu un récipient de réaction. Dans ce dernier, introduire en outre un produit composé principalement d'hydrocarbures et bouillant aux tempé-  
20 ratures comprises entre 150 et 350° C. provenant d'une réaction antérieure entre l'oxyde de carbone et l'hydrogène.

Tandis qu'on maintiendra l'intérieur du récipient de réaction à une température de 350° C., et sous une pression de 40 atm.,  
25 y introduire ensuite par le bas un mélange gazeux composé de quantités égales en volume d'oxyde de carbone et d'hydrogène. Conduire dans un séparateur maintenu à une température de 100° C. et également  
30 sous pression les vapeurs résultant de la réaction avec le gaz qui n'a pas réagi; dans ce séparateur se déposent les fractions dont la zone d'ébullition est celle des huiles moyennes et des huiles lourdes. On réin-  
35 troduira dans le récipient de réaction une quantité de ces fractions condensées telle que le niveau du liquide dans le four soit maintenu.

40 Quant aux fractions non condensées, on les refroidira à la température normale dans un condenseur dans lequel règne la même pression, où se déposent principale-

ment des fractions dont la zone d'ébullition est celle des essences lourdes et moyennes.

Le gaz résiduel sera détendu. On peut, 45 utilement, après élimination de l'anhydride carbonique et séparation des hydrocarbures non saturés, le réintroduire dans le récipient de réaction ou continuer à le faire réagir dans un second four de réaction. 50

#### RÉSUMÉ :

1° Procédé pour faire réagir l'oxyde de carbone avec l'hydrogène pour produire des hydrocarbures dont la molécule renferme plus d'un atome de carbone ou des dérivés 55 oxygénés solides ou liquides d'hydrocarbures en présence de catalyseurs qui sont entourés d'un liquide pendant la réaction, consistant à employer comme catalyseurs des métaux lourds agglutinés, avantageuse- 60 ment des métaux du 8° groupe du système périodique;

2° Comme catalyseur, on emploie du fer agglutiné;

3° On emploie des métaux lourds qu'on 65 a agglutinés à des températures supérieures à 600° C.;

4° Pour produire les métaux lourds agglutinés on part de composés métalliques lourds réductibles à des températures éle- 70 vées, en particulier d'oxydes ou d'hydroxydes, et l'on effectue en une seule opération la réduction de ceux-ci au moyen d'un gaz réducteur et l'agglutination du métal pro- 75 duit :

5° A titre de produits industriels nouveaux, les produits de la réaction de l'oxyde de carbone avec l'hydrogène obtenus par le procédé ci-dessus défini.

Société dite :

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

BLÉRY.