

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 842.507

Procédé pour transformer le monoxyde de carbone au moyen d'hydrogène.

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

Demandé le 23 août 1938, à 15^h 6^m, à Paris.

Délivré le 6 mars 1939. — Publié le 14 juin 1939.

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

La présente invention se rapporte à la transformation du monoxyde de carbone au moyen d'hydrogène en hydrocarbures dont la molécule renferme plus d'un atome de
5 carbone, et/ou en dérivés liquides oxygénés d'hydrocarbures, par exemple en méthanol ou alcools supérieurs comme l'alcool isobutylique, ou en cétones, aldéhydes ou acides.

On a trouvé que par cette transformation
10 du monoxyde de carbone au moyen d'hydrogène, effectuée à des températures élevées, on obtient des produits intéressants, en particulier des hydrocarbures volatils bouillant dans la zone de température des essen-
15 ces légères et lourdes, lorsqu'on emploie comme catalyseurs des métaux lourds agglutinés auxquels on aura ajouté des composés alcalins ayant en solution aqueuse une réaction neutre ou acide et qui ne se
20 décomposent pratiquement pas aux températures inférieures à 1.000° C.

Pour la préparation desdits métaux lourds agglutinés (qui seront avantageusement ceux du 8^e groupe du système périodique,
25 notamment du groupe du fer et en particulier le fer lui-même), on peut citer spécialement les poudres métalliques ou les métaux poreux.

Les poudres métalliques peuvent se pré-
30 parer d'une manière convenable quelconque,

par exemple en décomposant des composés organo-métalliques comme le ferro-carbonyle, ou en réduisant des oxydes ou des hydroxydes métalliques pulvérulents, ou en décomposant et réduisant d'autres composés
35 métalliques convenables, comme des carbonates, nitrates ou oxalates.

On peut préparer des métaux poreux propres à l'agglutination en réduisant des
40 fragments d'oxydes ou d'hydroxydes métalliques ou en agglomérant sous pression des poudres métalliques, comme par exemple du ferro-carbonyle pulvérulent.

On effectue l'agglutination des métaux par chauffage à des températures supé-
45 rieures à 500° C., avantageusement supérieures à 600° C., par exemple de 700, 800, 900 ou 1.000° C., d'une manière telle, c'est-à-dire durant si longtemps, qu'il se produise
50 une visible diminution de volume (de préférence supérieur à 10 %); dans le cas de poudres métalliques les particules de poudre s'agglomèrent et dans le cas de métaux poreux, il se produit une diminution de poro-
55 sité. Des gaz non oxydants tels que de l'azote peuvent être présents durant l'agglutination. Il est en bien des cas avantageux d'opérer en présence de gaz réducteurs, comme l'hydrogène ou des gaz en contenant. L'agglutination peut également s'effectuer 60

Prix du fascicule : 10 francs.

dans le vide. Lorsqu'on part de composés métalliques réductibles, on peut d'abord les transformer en leurs métaux par traitement à des températures relativement peu élevées, par exemple comprises entre 400 et 500° C., au moyen de gaz réducteurs, auquel cas il ne se produit aucune agglutination, puis les agglutiner à des températures supérieures à 500° C., avantageusement supérieures à 600° C., en présence de gaz non oxydants ou dans le vide. Cependant, la réduction et l'agglutination peuvent aussi s'effectuer en une seule et même opération, par exemple en traitant un oxyde à des températures supérieures à 500° C. (par exemple de 850° C.) au moyen de gaz réducteurs durant un laps de temps tel qu'il se produise non seulement une réduction de l'oxyde, mais aussi une agglutination du métal formé par cette réduction. La vitesse d'écoulement et la pression partielle de l'hydrogène devront être adaptées à la rapidité de la réduction du composé métallique traité.

On peut également effectuer l'agglutination en différentes étapes de pression, par exemple en opérant d'abord sous la pression normale puis, soit à la même température, soit à une autre, sous une pression supranormale, par exemple de 2, 5, 10, 50, 100 atm. ou plus. L'agglutination en une seule étape peut également s'effectuer sous pression élevée.

Comme composés alcalins à ajouter, on peut citer en particulier les halogénures alcalins, comme par exemple le chlorure de potassium, le bromure de potassium, le chlorure de sodium ou le fluorure de sodium. On peut également ajouter d'autres composés alcalins qui ne sont pratiquement pas décomposés aux températures inférieures à 1.000° C., comme par exemple les phosphates à réaction non alcaline du sodium et du potassium, tels que les phosphates monosodique et monopotassique. D'une façon générale, lesdits composés alcalins seront ajoutés à raison de 0,5, 2, 5, 10, 15 % en poids ou plus (relativement au métal employé). Dans bien des cas, il suffit d'en ajouter 0,1 % et moins.

Les composés alcalins peuvent s'ajouter soit avant, soit après, soit même pendant

l'agglutination aux métaux employés comme catalyseurs. Par exemple, du fer métallique qu'on aura obtenu en décomposant du ferro-carbonyle peut se mélanger avec du chlorure de potassium solide avant l'agglutination. A des composés du fer tels que ses oxydes ou ses hydroxydes on peut de même ajouter du bromure de sodium avant de les réduire à l'état de fer métallique. Il y a maintes fois intérêt à déposer les composés alcalins en solution aqueuse sur le métal ou sur le composé métallique à réduire.

Aux poudres métalliques ou aux métaux poreux on peut ajouter, en outre desdits composés alcalins, d'autres substances destinées à augmenter leur activité, comme par exemple les oxydes ou les hydroxydes de l'aluminium, la silice, la terre d'infusoires, les composés du cuivre, du titane, du manganèse, du tungstène, du molybdène, du chrome, du thorium, du cérium, du zirconium ou des terres rares.

La réaction du monoxyde de carbone avec l'hydrogène peut s'effectuer dans la phase gazeuse ou en présence d'un milieu liquide ou dans la phase liquide. Dans ce dernier cas, on emploiera de préférence comme milieu liquide des hydrocarbures liquides ou fusibles, comme par exemple les huiles minérales ou leurs fractions, les huiles de goudron, les produits d'hydrogénation destructive ou la cire de paraffine, et d'une façon particulièrement avantageuse des huiles qu'on aura obtenues en faisant réagir le monoxyde de carbone avec l'hydrogène, de préférence dans les mêmes conditions.

Les gaz primitifs, oxyde de carbone et hydrogène, peuvent s'employer en proportions égales en volume, mais il peut y avoir aussi plus de monoxyde de carbone que d'hydrogène, ou plus d'hydrogène que de monoxyde de carbone. Des suppléments de monoxyde de carbone ou d'hydrogène, ou de ces deux gaz, peuvent également être ajoutés en différents points du récipient de réaction. Dans bien des cas, il est avantageux de faire réagir des mélanges gazeux renfermant plus de 50 %, par exemple 60 à 70 % de monoxyde de carbone.

La réaction du monoxyde de carbone avec l'hydrogène s'effectuera avantageuse-

ment à des températures comprises entre environ 180 et 450° C., et de préférence sous des pressions élevées, par exemple de 5, 10, 20, 50, 100 atm. ou plus. Cependant, on 5 peut opérer aussi sous la pression normale.

L'exemple ci-après mettra mieux en lumière la nature de la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

Exemple. — D'une poudre de fer qu'on 10 aura obtenue par décomposition pyrogénée du ferro-carbonyle faire une pâte avec 5 % en poids de chlorure de potassium délayé dans le même poids d'eau, puis la chauffer, l'agglomérer en pilules de la grosseur d'un 15 pois et traiter celles-ci durant quatre heures au moyen d'hydrogène à une température de 850° C. Charger le catalyseur ainsi obtenu dans un récipient de réaction où l'on introduira à une température de 330° C. et sous 20 une pression de 15 atm. un mélange gazeux de 35 % de monoxyde de carbone, de 64 % d'hydrogène et de 1 % d'azote. Il se forme

ainsi un produit liquide dont quelques centièmes de dérivés oxygénés d'hydrocarbures et dont environ 95 % bouillent dans la zone 25 d'ébullition de l'essence.

RÉSUMÉ :

1° Procédé pour transformer le monoxyde de carbone en hydrocarbures dont la molécule renferme plus d'un atome de carbone 30 et en dérivés oxygénés liquides d'hydrocarbures, consistant à opérer en présence, comme catalyseur, d'un métal lourd agglutiné auquel on aura ajouté un composé alcalin ;

2° A titre de produits industriels nouveaux, les hydrocarbures et leurs dérivés oxygénés liquides obtenus par le procédé ci-dessus défini. 35

Société dite :

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

BLÉTRY.