

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 843.844

1479

Procédé pour produire un mélange d'hydrocarbure riche en constituants non saturés par hydrogénation de l'oxyde de carbone.

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

Demandé le 23 septembre 1938, à 15^h 11^m, à Paris.

Délivré le 3 avril 1939. — Publié le 11 juillet 1939.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 30 septembre 1937. — Déclaration du déposant.)

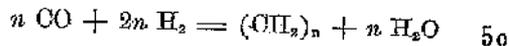
La présente invention se rapporte à un procédé pour préparer des hydrocarbures dont la molécule renferme plus de deux atomes de carbone, en particulier un mélange d'hydrocarbures riche en constituants non saturés, à partir de mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène.

Lorsqu'on fait réagir le monoxyde de carbone avec l'hydrogène sous pression normale ou seulement peu élevée, par exemple de 5, 10 ou 20 atm., il se forme d'ordinaire principalement des hydrocarbures saturés qui détonnent fortement lorsqu'on s'en sert comme essence dans les moteurs. En vue d'augmenter la proportion d'hydrocarbures non saturés dans le produit de réaction et d'améliorer ainsi les propriétés d'indétonance de l'essence, on a déjà proposé d'effectuer la réaction avec moins d'hydrogène qu'il n'en faut pour la réaction complète du monoxyde de carbone. Dans bien des cas, toutefois, l'activité du catalyseur disparaît alors très rapidement, par exemple par dépôt de charbon, et d'ailleurs le monoxyde de carbone risque de demeurer en partie intact.

Or on a trouvé qu'on peut obtenir d'une manière simple un produit riche en hydrocarbures non saturés en employant pour la réaction catalytique dans la phase ga-

zeuse sous pression normale ou légèrement élevée des mélanges gazeux renfermant moins de 2 parties en volume d'hydrogène pour chaque partie en volume de monoxyde de carbone et en ajoutant de nouvelles quantités d'hydrogène au cours de la réaction.

Il est avantageux d'opérer en partant d'un gaz contenant 0,9 à 1,5 partie en volume d'hydrogène pour chaque partie en volume de monoxyde et de maintenir ce rapport au cours de la réaction par l'adjonction de nouvelles quantités d'hydrogène. Il est préférable d'employer en tout au moins une telle quantité d'hydrogène qu'il y en ait environ 2 parties en volume par partie en volume de monoxyde de carbone et que la réaction se déroule suivant l'équation :



Comme catalyseurs convenables pour effectuer cette opération on peut citer en particulier le cobalt ou le nickel sur des supports, s'il y a lieu conjointement à d'autres substances, ou des mélanges de fer et de cuivre, des métaux agglutinés du groupe du fer, des métaux du groupe du fer avec du manganèse et du cuivre ou avec de l'aluminium ou avec des substances

déshydratantes, comme l'oxyde de thorium, ou le fer qu'on aura obtenu par réduction de l'oxyde ferroso-ferrique, s'il y a lieu en présence d'acide silicique, d'oxyde de titane ou d'alumine.

La procédure peut être par exemple la suivante :

On fait passer sous la pression atmosphérique et à une température de 160 à 350° C. un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène contenant 0,9 à 1,5 partie en volume d'hydrogène par partie en volume de monoxyde de carbone sur un catalyseur de l'espèce sus-indiquée. En de multiples points de la chambre de réaction on introduit de l'hydrogène à l'état froid ou préalablement chauffé, de manière qu'en tout point de cette chambre de réaction le rapport sus-indiqué entre l'hydrogène et le monoxyde de carbone soit pratiquement maintenu. On emploiera au total une quantité d'hydrogène telle qu'il y ait environ 2 parties en volume d'hydrogène pour chaque partie en volume de monoxyde de carbone.

D'une façon générale et surtout lorsqu'on opère sous la pression normale il est nécessaire d'employer des gaz qui sont exempts de soufre et de composés sulfurés. Il y a également avantage à ce qu'il ne soit présent que de faibles quantités de constituants inertes, comme l'anhydride carbonique ou l'azote. Par exemple, on peut employer comme gaz primitif un gaz à l'eau qu'on aura désulfuré et qui contient 45 % de monoxyde de carbone et 51 % d'hydrogène, et au cours de la réaction on pourra ajouter de l'hydrogène qu'on aura préparé à partir de ce même gaz à l'eau par réaction du monoxyde de carbone avec la vapeur d'eau et élimination par lavage de l'anhydride carbonique formé.

La teneur en oléfines des produits finalement obtenus dépend des conditions employées, en particulier de la nature du catalyseur et du degré de la température. Les fractions les plus volatiles de ces produits contiennent ordinairement plus de 20 %, et plus particulièrement 50 à 80 % d'oléfines.

L'exemple ci-après mettra mieux en lumière la nature de la présente invention,

celle-ci ne se limitant toutefois pas à cet exemple.

Exemple. — Faire passer à une température de 195° C. sous la pression atmosphérique un gaz à l'eau débarrassé des composés sulfurés et contenant 42,7 % de monoxyde de carbone, 49,1 % d'hydrogène et pour le reste de l'azote et de l'anhydride carbonique sur un catalyseur à base de cobalt, de thorium et de sodium déposé sur de la terre d'infusaires. Dans la réaction, qui aboutit à la formation d'essence et d'hydrocarbures à point d'ébullition plus élevé, le monoxyde de carbone et l'hydrogène sont consommés dans le rapport de 1 : 2, de sorte que le gaz pauvre s'appauvrit en hydrogène. En conséquence, en quatre points de la chambre de réaction on ajoutera des quantités sensiblement égales d'un gaz exempt de composés du soufre et composé d'hydrogène en proportion de 95 %, la quantité ajoutée étant en tout de 36 litres pour 100 litres de gaz à l'eau. Pour chaque mètre cube du gaz employé au total on obtient 112 gr. du produit liquide par condensation et absorption à partir des gaz qui s'échappent du récipient de réaction. L'essence qu'on peut en tirer par distillation aux températures s'élevant jusqu'à 180° C. a un indice d'octane de 55.

En opérant dans des conditions d'auteurs identiques mais en ajoutant la totalité de l'hydrogène dès le début on obtient à peu près le même rendement en produits liquides, mais l'essence n'a qu'un indice d'octane de 47.

RÉSUMÉ :

1° Procédé pour transformer le monoxyde de carbone et l'hydrogène en un mélange d'hydrocarbures riche en constituants non saturés, consistant à faire réagir un gaz contenant moins de 2 parties en volume d'hydrogène pour 1 partie en volume de monoxyde de carbone et à ajouter de nouvelles quantités d'hydrogène au gaz dans le courant de la réaction;

2° On part d'un gaz contenant 0,9 à 1,5 partie en volume d'hydrogène pour 1 partie en volume de monoxyde de carbone et l'on maintient cette proportion pendant la réaction par l'adjonction de nouvelles quantités d'hydrogène;

3° Au cours de la réaction on ajoute de nouvelles quantités d'hydrogène en proportion telle que la réaction consomme en volume environ 2 fois plus d'hydrogène que

de monoxyde de carbone mis en œuvre;
4° A titre de produits industriels nouveaux, les hydrocarbures obtenus par le procédé ci-dessus défini.

5

Société dite :

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

Blérvy.