

BREVET D'INVENTION.

Gr. XIV. — Cl. 4.

N° 613.200

706

Procédé pour la préparation d'hydrocarbures complexes de la série paraffine.

MM. FRANZ FISCHER et HANS TROPSCH résidant en Allemagne.

Demandé le 22 mars 1926, à 13^h 51^m, à Paris.

Délivré le 14 août 1926. — Publié le 10 novembre 1926.

(2 demandes de brevets déposées en Allemagne les 21 juillet et 6 octobre 1925. — Déclaration des déposants.)

On sait qu'on peut transformer les oxydes du carbone en méthane par réduction catalytique (comparez Sabatier «Die Katalyse in der organischen Chemie», Leipzig, 1914, pages 62 et suivantes). La température optima diffère suivant le catalyseur. Or les inventeurs ont trouvé qu'on obtient, au lieu du méthane, des hydrocarbures supérieurs, tels que l'éthane, le propane et des homologues supérieurs, de nature aisément liquéfiable, liquide ou solide, lorsqu'on abaisse la température au-dessous de celle qui, avec le catalyseur en question est nécessaire pour une formation parfaite de méthane. La vitesse de réaction ainsi réduite doit alors être compensée par une activation plus forte du catalyseur, par exemple en se servant d'un catalyseur qui, en plus de métaux libres, contient encore des composés oxygénés. En conséquence, d'après la présente invention, la récupération des hydrocarbures complexes de la paraffine a lieu du fait que les oxydes du carbone, mélangés d'hydrogène ou de gaz à teneur d'hydrogène, sont traités par voie catalytique, à la pression ordinaire, ou à une pression légèrement augmentée ou encore réduite, à des températures plus basses que celles auxquelles avec le catalyseur ou le mélange de catalyseurs en question, on obtient

uniquement du méthane, après quoi on sépare du mélange de réaction formé, les homologues supérieurs du méthane obtenus, de manière connue des autres constituants, par exemple au moyen d'huiles de lavage, par adsorption, au moyen d'une pression, du froid, etc.

Au lieu de se borner, dans ce procédé, à abaisser la température, de la manière indiquée, au-dessous de celle convenable pour la formation exclusive de méthane, on peut, pour favoriser la formation des hydrocarbures complexes de la paraffine, choisir encore une vitesse d'écoulement plus élevée que pour la formation exclusive de méthane avec le catalyseur ou le mélange de catalyseurs en question.

Des méthodes de séparation qui permettent d'enlever les vapeurs de benzine de mélanges gazeux du genre dont il s'agit ici, par exemple à l'aide d'huiles de lavage, d'agents d'adsorption solides, tel que le gel de silice, le charbon actif, etc., ainsi qu'à l'aide d'un froid, d'une pression, etc., sont connues. Dans le présent cas, il s'agit de leur utilisation en combinaison avec le traitement catalytique d'oxyde du carbone, dans les conditions indiquées.

Exemples d'exécution :

1° Tandis qu'un catalyseur, composé d'un

Prix du fascicule : 4 francs.

mélange d'oxyde de zinc et de fer finement divisé, n'a donné à 430° C, comme hydrocarbure, que du méthane, les hydrocarbures obtenus à 380° C comprennent 80 % de méthane et 20 d'homologues supérieurs. En descendant à 300° C la proportion est plus qu'inversée. Les hydrocarbures comprennent 10 % seulement de méthane et 90 % d'hydrocarbures complexes de la paraffine.

2° On a utilisé comme catalyseur du cobalt finement divisé, obtenu par réduction du protoxyde de cobalt, libre de nickel. Le gaz initial avait la composition suivante : 1,2 % CO₂, 0,1 % O₂, 71,9 % CO, 22,8 H₂, 4,0 % Az₂. A 400° et à 350°, on n'a obtenu comme hydrocarbures que du méthane. En abaissant la température à 310°, il s'est formé des hydrocarbures supérieurs, dont une partie s'est séparée sous forme liquide, l'autre partie restant dans le gaz. Cette dernière partie comprenait environ 67 % en volume de méthane et 33 % en volume de ses homologues. A 270° la formation des hydrocarbures liquides s'est accrue, et le gaz lui aussi ne contenait plus que des hydrocarbures supérieurs, sans traces discernables de méthane.

3° On s'est servi du même catalyseur que dans le 2° exemple. Le gaz initial se composait de 1,7 % de CO₂, 44,0 % de CO, 50,1 % de H₂, 4,2 % de Az. A 400° et 350° le méthane est le seul hydrocarbure formé; à 300° on a obtenu des hydrocarbures liquides, mais les hydrocarbures présents dans le gaz étaient encore constitués par 50 % en volume de méthane. A 250° on n'a observé que la formation d'hydrocarbures supérieurs.

4° Un catalyseur contenant des parties égales de fer et de cuivre élémentaire, fabriqué par exemple en mélangeant des quantités équivalentes de nitrate de fer et de nitrate de cuivre, en transformant les nitrates en oxydes et en réduisant ces oxydes aux métaux, n'a donné, à des températures au-dessus de 400° C, en faisant passer du gaz d'eau à la pression ordinaire, comme hydrocarbures que du méthane. Juste au-dessous de 400°, on a pu noter l'apparition d'hydrocarbures supérieurs; à 350° il s'en est formé des quantités déjà notables, et à 300° des hydrocarbures liquides se sont séparés, mais le gaz contenait encore du méthane. A 250° le gaz était libre de méthane. On n'a plus obtenu que des hydrocar-

bures supérieurs, principalement de nature liquide.

5° En ajoutant au catalyseur du 4° exemple environ 2 % de carbonate de potassium, on a obtenu une condensation encore plus forte en molécules plus grandes. A des températures au-dessus de 400°, il ne se forme, il est vrai, comme hydrocarbure encore que du méthane, mais en abaissant la température jusqu'à 270°, non seulement on a trouvé plus aucune trace de méthane dans le gaz, mais, de plus, la quantité des homologues gazeux était fortement réduite, et était remplacée par des produits de réaction solides de la nature de la paraffine, qui se figent immédiatement sur les parties plus froides du tube de réaction.

6° Un gaz composé d'une partie en volume d'oxyde de carbone et de deux parties en volume d'hydrogène, a été conduit à 270° sur un catalyseur composé de cobalt métallique et d'oxyde de zinc. Le gaz de réaction contenait 24,2 % en volume d'hydrocarbures, ainsi que de l'acide carbonique, de l'hydrogène et quelque peu d'azote. La composition en pourcentage de poids des hydrocarbures formés était de : 30,7 de méthane, 16,2 d'éthane, 23,5 de propane, 14,1 de butane et 14,2 de pentane.

7° Un catalyseur préparé avec du nitrate de cobalt et de l'oxyde de chrome et réduit à 350°, a donné avec du gaz d'eau épuré, à 340° et avec une vitesse d'écoulement d'environ 5 litres à la seconde, des hydrocarbures dans lesquels le rapport du méthane et de ses homologues supérieurs était de 1 : 0. Il ne s'est donc pas formé d'homologue, mais seulement du méthane. A 290° le rapport en poids a été de 2 : 1 à 270° de 1 : 3. Le poids des homologues représentait donc déjà le triple de celui du méthane.

Un exemple, qui permet de se rendre compte de l'influence favorable de la vitesse d'écoulement, est le suivant : Si à 290°, dans les conditions indiquées, pour lesquelles le rapport du méthane et de ses homologues a été de 2 : 1, on porte la vitesse d'écoulement au quadruple, le rapport s'inverse et devient 1 : 2.

On fait passer les gaz de réaction à travers du charbon actif, ou on les lave à l'huile, et on enlève ensuite par soufflage à la vapeur

les hydrocarbures genre benzine absorbés. De cette manière les benzines sont récupérées sous forme liquide, tandis que précédemment elles étaient présentes dans le gaz pour la plus grande partie sous forme de vapeurs. Occasionnellement une partie des homologues du méthane se sépare directement sous forme liquide ou même solide, mais des hydrocarbures supérieurs sont aussi toujours présents dans le gaz, et ne peuvent être récupérés qu'en ne se servant des méthodes d'isolement typiques.

Le nombre d'exemples de ce genre peut être facilement augmenté en se servant de catalyseurs simples et composés, pour autant qu'ils se prêtent à la réduction de l'oxyde de carbone ou de l'acide carbonique. D'après les exemples d'exécution, on se rend compte que les conditions pour l'apparition d'hydrocarbures supérieurs au méthane résident principalement dans l'abaissement de la température au-dessus de l'optimum du méthane. En effet on obtient le même résultat non seulement avec des catalyseurs composés, mais aussi avec des catalyseurs métalliques simples, et avec des mélanges gazeux non seulement riches en hydrogène, mais aussi riches en oxyde de carbone. L'optimum du cas particulier doit toujours être déterminé par des essais. Mais il importe dans tous les cas que la température pour la récupération des hydrocarbures supérieurs soit plus basse que celle pour la formation exclusive de méthane. et la présente invention indique, pour tous les catalyseurs en question, le chemin pour préparer les homologues supérieurs du méthane. La seule exception est représentée par les catalyseurs qui, même avec une température abaissée, ne donnent principalement

qu'une formation de méthane, pour autant que la réaction catalytique a lieu. Ceci se rapporte particulièrement au nickel pur.

L'importance technique de la présente invention réside en ce qu'on a trouvé le chemin pour synthétiser des hydrocarbures supérieurs au méthane, en partant d'oxydes du carbone, sans avoir besoin de pressions aussi élevées que dans les procédés connus. Une pression de quelques atmosphères, ou la pression atmosphérique, ou même une pression réduite, suffisent à cet effet.

RÉSUMÉ.

Procédé pour la production d'hydrocarbures complexes de la série paraffine en partant d'oxydes du carbone, procédé comportant les caractéristiques ci-après :

1° Les oxydes du carbone, mélangés à de l'hydrogène ou à des gaz à teneur d'hydrogène, sont traités par voie catalytique, à la pression ordinaire, ou à une pression légèrement augmentée, ou même réduite, à des températures plus basses que celles auxquelles on obtient avec le catalyseur ou le mélange de catalyseurs en question, uniquement du méthane, après quoi on sépare du mélange de réaction, les homologues supérieurs du méthane obtenus, de manière connue des autres constituants, par exemple au moyen d'huiles de lavage, par adsorption, par la pression, par le froid, etc. ;

2° L'emploi de catalyseurs mélangés :

3° L'utilisation de vitesses d'écoulement supérieures à celles pour la formation exclusive de méthane.

F. FISCHER et H. TROPSCH.

Par procuration :

BLÉRET.