

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. XIV. — Cl. 4.

N° 621.550

1145

Procédé pour la production d'hydrocarbures.

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

Demandé le 15 septembre 1926, à 14<sup>h</sup> 11<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 7 février 1927. — Publié le 12 mai 1927.

(Demande de brevet additionnel déposée en Allemagne le 17 septembre 1925  
au nom de la SOCIÉTÉ BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK. — Déclaration du déposant.)

On a trouvé d'après la présente invention qu'on peut obtenir des hydrocarbures liquides, notamment de la série benzénique, aux dépens du méthane ou de l'éthane, en dirigeant ces gaz, avec des hydrocarbures incomplets ou des homologues supérieurs de la série paraffinique, à température élevée, de préférence entre 500 et 900°, sur des catalyseurs. Les mélanges gazeux qui renferment une proportion notable d'hydrocarbures éthyléniques ou d'autres hydrocarbures aliphatiques non saturés se prêtent particulièrement à cet emploi. Les mélanges gazeux utilisés peuvent aussi renfermer de l'hydrogène, mais de préférence pas en trop forte proportion. On peut admettre comme règle générale que le rapport de la quantité de carbone renfermée sous forme d'hydrocarbure dans le mélange gazeux à la somme de l'hydrogène libre et combiné qui s'y trouve doit être supérieur au rapport de ces deux éléments dans le méthane. La proportion d'hydrogène qui peut être présente sans préjudice notable pour le rendement dépend toutefois aussi de la composition générale du mélange gazeux et des conditions opératoires adoptées. Le rendement est particulièrement élevé lorsqu'on opère sous pression, par exemple de 60 atmosphères, ou à

des pressions encore plus élevées, par exemple de 300 ou de 1000 atmosphères ou 30 d'avantage.

On peut utiliser avantageusement comme mélange gazeux des gaz ou vapeurs provenant de la distillation ou décomposition du charbon, des goudrons ou d'huiles minérales quelconques. On peut soit diriger ces gaz ou vapeurs directement sur la masse de contact condensatrice, soit les soumettre d'abord à un traitement préalable approprié, qui peut consister par exemple à en éliminer certains constituants ou à y ajouter encore des hydrocarbures déterminés ou à les diriger, avant leur passage sur le catalyseur chauffé, sur un catalyseur préalable à la même température ou à une température moins élevée. On peut par exemple diriger des gaz riches en éthane ou en ses homologues d'abord à température élevée avec une vitesse de courant appropriée sur des catalyseurs convenables en vue de les transformer partiellement en éthylène ou ses homologues et refroidir au besoin rapidement le gaz sortant, puis faire passer les gaz ainsi obtenus à température convenable sur des catalyseurs appropriés. Si les gaz renferment de l'oxyde de carbone, celui-ci peut dans certains cas aussi entrer en réaction avec les

Prix du fascicule : 5 francs.

hydrocarbures paraffiniques pour donner naissance à des produits liquides; il peut donc être avantageux d'ajouter à dessein de l'oxyde de carbone aux gaz à traiter. On peut utiliser  
5 comme masses de contact les métaux, oxydés et sels les plus divers.

On a trouvé en outre qu'on peut obtenir les hydrocarbures aromatiques avec de très bons rendements aux dépens du méthane ou  
10 de mélanges gazeux qui en renferment en dirigeant ces gaz, seuls ou en mélange avec d'autres gaz ou vapeurs, sous des pressions très élevées et à haute température sur des masses de contact qui renferment des carbonates ou d'autres sels des métaux alcalino-  
15 terreux, y compris le magnésium et le glucinium, ou les oxydes ou oxydes hydratés du magnésium ou du glucinium, ou des composés du sélénium, du tellure ou du thallium, ou  
20 de la silice active ou du charbon actif ou des mélanges de ces corps entre eux ou avec d'autres substances.

*Exemple 1.* — Diriger du gaz provenant de la carbonisation du lignite et consistant  
25 approximativement en 6,3 % en volume d'acide carbonique, 12,6 % en volume d'hydrocarbures de la formule  $C_nH_m$ , 4,6 % en volume d'oxyde de carbone, 11,2 % en volume d'hydrogène, 53,4 % en volume de méthane  
30 et 11,9 % en volume d'azote, directement ou après élimination de l'acide carbonique, par un tube de quartz ou de porcelaine chauffé à 600-700° et garni de carbonate de magnésium granulé ou de silice active. En refroidissant  
35 le courant gazeux qui quitte le four, on recueille un liquide dont 40 à 45 % consistent en benzol brut.

Au lieu du gaz de carbonisation défini ci-dessus, on peut aussi utiliser par exemple un  
40 gaz à l'huile consistant en 40 %  $CH_4$ , 27 %  $H_2$  et 33 %  $C_nH_m$ . Le rendement est souvent amélioré de façon surprenante par la présence ou l'addition de faibles proportions d'acétylène.

*Exemple 2.* — Une fraction de gaz de four à coke consistant approximativement en  
45  $CH_4 = 46\%$ ,  $C^2H^4 = 30\%$ ,  $C^3H^6 = 14\%$ ,  $C^4H^8$  et hydrocarbures supérieurs = 3 %,  $N_2 = 7\%$  est dirigée vers 600-700° sous  
50 100 atmosphères de pression sur du carbonate de baryum réparti sur du kieselgur ou sur du charbon poreux. Il se forme, en

dehors d'hydrocarbures aliphatiques liquides, des quantités abondantes d'hydrocarbures benzéniques, qu'on sépare dans un récipient  
55 refroidi et maintenu sous pression.

*Exemple 3.* — Du gaz provenant de la carbonisation de la houille à basse température et renfermant environ 25 % d'éthane et de ses homologues est dirigé d'abord vers  
60 900° en courant rapide sur de la pierre ponce, puis vers 700° en courant moins rapide sur de l'oxyde de baryum. On retire du mélange gazeux sortant les hydrocarbures benzéniques formés, de façon connue par refroidissement  
65 à basse température, par lavage aux huiles, ou par absorption au moyen de charbon.

*Exemple 4.* — Diriger du gaz naturel sous une pression de 150 atmosphères dans un  
70 récipient à haute pression garni de silice active et chauffé à 450-500°. Il se sépare lors du refroidissement des gaz sortants un liquide riche en benzol.

## RÉSUMÉ.

L'invention a pour objet :

Un procédé pour la production d'hydrocarbures liquides, notamment de la série benzénique, aux dépens du méthane ou de l'éthane, consistant en substance à diriger ces gaz, avec des hydrocarbures aliphatiques  
80 incomplets ou avec des homologues supérieurs de la série paraffinique, à température élevée, de préférence entre 500 et 900°, éventuellement sous pression, sur des catalyseurs.

Des modes d'exécution consistent :

1° A utiliser un mélange gazeux qui renferme de l'hydrogène libre, mais seulement en proportion telle que le rapport du carbone présent sous forme d'hydrocarbure à la somme de l'hydrogène libre et combiné soit  
85 supérieur au rapport de ces deux éléments dans le méthane.

2° A utiliser des gaz ou vapeurs riches en oléfines, provenant de la distillation ou décomposition du charbon, des goudrons ou des  
95 huiles minérales.

3° A diriger du méthane ou des gaz qui en renferment, sous des pressions très élevées et à haute température, sur des masses de contact qui renferment des carbonates ou  
100 d'autres sels des métaux alcalino-terreux, y compris le magnésium et le glucinium, ou

les oxydes ou oxydes hydratés du magnésium ou du glucinium, ou des composés du sélénium, du tellure ou du thallium, ou de la silice active ou du charbon actif ou des mélanges de ces corps entre eux ou avec d'autres substances.

Société :

I G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

Blérvr.