

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 648.946

Procédé pour la production d'hydrocarbures gazeux et d'hydrocarbures benzéniques aux dépens de mélanges gazeux renfermant de l'hydrogène et des oxydes de carbone.

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

Demandé le 14 février 1928, à 14^h 9^m, à Paris.

Délivré le 21 août 1928. — Publié le 15 décembre 1928.

(2 demandes de brevet déposées en Allemagne les 22 février et 10 mars 1927. — Déclaration du déposant.)

On sait qu'on peut obtenir des hydrocarbures liquides ou leurs dérivés en dirigeant des mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène avec ou sans pression sur des catalyseurs. On a déjà aussi proposé de préparer de cette manière des oléfines gazeuses, mais on n'a obtenu ainsi que de faibles rendements.

Or, on a trouvé, d'après la présente invention, qu'on obtient à partir de mélanges gazeux renfermant de l'hydrogène et des oxydes de carbone à température élevée et avec ou sans pression, en bons rendements principalement des oléfines gazeuses accompagnées d'homologues gazeux du méthane, si l'on utilise comme catalyseurs les métaux du groupe du fer à l'exception du nickel, de préférence associés à des métaux précieux ou à des oxydes difficilement réductibles, notamment du 6^e groupe, et qu'on fasse passer les mélanges gazeux sur ces catalyseurs avec une vitesse bien moindre qu'elle n'est nécessaire pour produire surtout des hydrocarbures liquides ou leurs dérivés, tandis qu'en faisant passer par exemple 20 litres par heure d'un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène sur 50 cm³ d'un catalyseur à base de fer on n'obtient pas du tout d'oléfines gazeuses et qu'il ne se forme éventuellement que des produits liquides, on a trouvé qu'il se produit

pour un débit 10 fois moindre, donc de 2 litres par heure, du même gaz passant sur le même catalyseur, des gaz renfermant une proportion abondante, environ de 10-15 % et plus, d'oléfines gazeuses, telles que l'éthylène, le propylène, le butylène, accompagnés d'éthane et de propane, tandis que la formation d'hydrocarbures liquides est pratiquement nulle.

Les catalyseurs cités peuvent être utilisés seuls ou sous forme d'alliages ou éventuellement associés à d'autres substances, catalytiques ou indifférentes. On peut aussi revêtir les appareils des métaux servant de catalyseurs ou de leurs alliages ou d'autres métaux ou de matières indifférentes, telles que le verre, la porcelaine, etc.

Un mélange gazeux approprié renfermant des oxydes de carbone et de l'hydrogène est par exemple constitué par le gaz à l'eau. On opère sous pression ordinaire ou plus élevée et de préférence à des températures au-dessous du rouge, soit environ vers 100-400°, le cas échéant avec circulation permanente des gaz en cycle fermé.

Les oléfines gazeuses et l'éthane, etc., peuvent être retirés des gaz provenant de la réaction par exemple comme suit :

On élimine d'abord l'acide carbonique au moyen d'alcalis, etc. Puis on absorbe les

oléfinés gazeuses, avec ou sans pression, soit seules au moyen d'acide sulfurique ou de solutions ammoniacales de chlorure cuivreux, soit avec l'éthane au moyen d'eau ou d'huiles. On peut aussi isoler les hydrocarbures au moyen de charbon actif.

On a encore trouvé qu'on peut obtenir à partir de mélanges d'oxydes de carbone et d'hydrogène, par exemple de gaz à l'eau, avec de bons rendements des hydrocarbures benzéniques, en convertissant les mélanges gazeux en question à l'aide de catalyseurs d'abord en hydrocarbures gazeux lourds et en homologues gazeux du méthane, tels que l'éthane, etc., et en transformant les hydrocarbures gazeux ainsi obtenus, avec ou sans pression, en présence ou en l'absence de catalyseurs, en hydrocarbures benzéniques à des températures dépassant 500°.

Il est particulièrement avantageux d'effectuer la première phase du procédé à l'aide de catalyseurs renfermant du fer, notamment en mélange avec des métaux précieux ou avec des oxydes difficilement réductibles, selon le mode opératoire décrit plus haut. Les mélanges gazeux renfermant des hydrocarbures gazeux qu'on obtient ainsi sont ensuite transformés, de préférence après élimination de l'acide carbonique qui peut être présent, en hydrocarbures benzéniques à des températures d'environ 600-800°.

Exemple 1. — Diriger dans un four à haute pression de 15 mm. de diamètre, fait d'un alliage de nickel et de chrome et garni d'environ 30 cm³ d'une masse de contact consistant en fer et en argent, vers 370° sous une pression d'environ 50 atmosphères et avec un débit de 2 à 4 litres par heure (le gaz étant supposé sous la pression atmosphérique), un mélange gazeux composé de 51 % d'oxyde de carbone, 44 % d'hydrogène et 5 % d'azote. Il se forme un gaz contenant approximativement 60,8 % CO², 13 % CⁿH²ⁿ, 12,2 % C²H⁶, 5,6 % CH⁴, 6 % N², 2,4 % CO, 0,0 % H².

Exemple 2. — Diriger un mélange gazeux ayant la même composition que celui employé à l'exemple 1, à peu près dans les mêmes conditions, sur une masse de contact préparée en faisant fondre de la poudre de fer sous addition de nitrate d'uranyle dans un courant d'oxygène. Le gaz formé est composé comme suit : 46 % CO², 10,2 % CⁿH²ⁿ, 2,4 %

CO, 19,8 % H², 2,4 % C²H⁶, 13,2 % CH⁴, 6,0 % N². L'activité du catalyseur baisse au bout de quelques jours par suite de la formation de quantités minimales d'hydrocarbures peu volatils. Si on élimine ces derniers par grillage de la masse de contact ou par extraction, le catalyseur recouvre son activité première.

Exemple 3. — On oxyde dans un courant d'oxygène de la poudre fine de fer pur, qui fond en s'échauffant à blanc. L'oxyde ferroso-ferrique formé est ensuite réduit pendant 10 heures par l'hydrogène vers 460°. On fait passer vers 375° lentement sur ce catalyseur, dans un tube à haute pression en acier V₂A, un mélange gazeux consistant en 35 % d'oxyde de carbone, 60 % d'hydrogène et 5 % d'azote.

Le gaz qui quitte le four de contact se compose de 27,8 % CO², 6,0 % CⁿH²ⁿ, 3,5 % CO, 28,1 % H², 16,2 % C²H⁶, 9,6 % CH⁴ et 8,8 % N². Il se forme en même temps de faibles proportions d'hydrocarbures qui se condensent facilement par refroidissement intense au moyen de neige carbonique et dont la moitié bout jusqu'à 30°. Un tiers environ de cette dernière fraction consiste en composés répondant à la formule CⁿH²ⁿ.

Il se dépose sur le catalyseur une faible quantité de charbon, qu'on peut facilement éliminer par combustion, après quoi le contact recouvre son activité par une nouvelle réduction.

Exemple 4. — Préparer un catalyseur à base de fer renfermant environ 1 % de palladium par précipitation simultanée des solutions de nitrates ou de chlorures et par réduction au moyen d'hydrogène vers 460°, puis diriger sur ce catalyseur, vers environ 250-375° et sous la pression atmosphérique avec un faible débit un mélange gazeux consistant approximativement en 35 % CO, 60 % H² et 5 % N². Il se forme un gaz ayant à peu près la composition suivante : 47,4 % CO², 4,2 % CⁿH²ⁿ, 9,0 % CO, 22,4 % H², 4,2 % C²H⁶, 3,8 % CH⁴, 9,4 % N². On peut recueillir en même temps par refroidissement intense encore de faibles proportions de substances liquides.

Exemple 5. — Diriger du gaz à l'eau, vers 370° et sous une pression d'environ 50 atmosphères, sur un catalyseur à base de fer et d'argent. Il se forme un gaz contenant 61 %

CO², 13 % CⁿH²ⁿ, 1,6 % CO, 2 % H², 10 %
 C²H⁶, 4 % CH⁴, 8,4 % N². Le gaz est ensuite
 refroidi, sa chaleur sensible servant à ré-
 chauffer le gaz pris pour point de départ, puis
 5 il est dirigé rapidement sous 30 atmosphères
 de pression à travers une tour d'absorption
 arrosée d'eau à environ 30° C., qui absorbe
 environ les 3/4 de l'acide carbonique. Le gaz
 est alors détendu, et le reste de l'acide carbo-
 10 nique est éliminé au moyen d'ammoniaque
 aqueuse. Le gaz restant a la composition sui-
 vante : 32 % CⁿH²ⁿ, 4 % CO, 5 % H², 25 %
 C²H⁶, 10 % CH⁴, 24 % N². Ce gaz passe vers
 15 un tube de cuivre garni de rognures de cuivre
 exemptes de fer; il est ainsi transformé presque
 quantitativement, sans dépôt de carbone, en
 un liquide renfermant environ 80 % de ben-
 zène.

20 **RÉSUMÉ.**

L'invention a pour objet :

1° Un procédé pour la production d'olé-
 fines gazeuses accompagnées d'homologues
 gazeux du méthane à partir de gaz renfer-
 25 mant de l'hydrogène et des oxydes de carbone,
 à température élevée et en présence de cata-
 lyseurs, procédés consistant à utiliser comme

catalyseurs, sous la pression ordinaire ou sous
 pression plus élevée, les métaux du groupe 30
 du fer, à l'exception du nickel, de préférence
 associés à des métaux précieux ou à des oxydes
 difficilement réductibles, éventuellement avec
 d'autres substances catalytiques ou indiffé-
 rentes, et à faire passer les mélanges gazeux 35
 sur ces catalyseurs avec une vitesse notable-
 ment moindre que celle nécessaire pour obtenir
 surtout des hydrocarbures liquides ou leurs
 dérivés.

2° Un procédé pour la production d'hy- 40
 drocarbures benzéniques aux dépens de mé-
 langés d'oxydes de carbone et d'hydrogène,
 consistant à convertir ces mélanges en pré-
 sence de catalyseurs, selon le procédé défini
 sous 1° ou d'une manière quelconque, en 45
 hydrocarbures gazeux lourds et en homologues
 gazeux du méthane, puis à transformer les
 hydrocarbures obtenus, avec ou sans pression
 et en présence ou en l'absence de catalyseurs,
 à des températures dépassant 500°, en hydro- 50
 carbures benzéniques.

Société :

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

BLÉTRY.