

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 664.420

**Procédé pour la production de composés organiques renfermant plus d'un atome de carbone dans leur molécule par traitement catalytique de mélanges de monoxyde de carbone et d'hydrogène.**

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

Demandé le 22 novembre 1928, à 13<sup>h</sup> 54<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 23 avril 1929. — Publié le 3 septembre 1929.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 30 novembre 1927. — Déclaration du déposant.)

On a trouvé, d'après la présente invention, que l'on peut éviter de façon simple l'élévation nuisible de la température qui se produit lors du traitement catalytique de mélanges renfermant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène, et que l'on peut obtenir des composés organiques renfermant plus d'un atome de carbone dans leur molécule, en opérant ledit traitement par circulation des gaz en cycle fermé et en ajoutant aux gaz initiaux des gaz étrangers ou en laissant des gaz de ce genre s'y accumuler au cours de l'opération, de façon que les gaz circulants contiennent continuellement au moins 25 o/o, de préférence 40 o/o ou même plus de gaz étrangers tels que l'azote, le méthane, l'éthane, les gaz rares, etc.

Les gaz étrangers peuvent être ajoutés au mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène avant, au début, ou pendant la réaction. On peut également laisser les gaz étrangers, en général déjà contenus en faible proportion dans les points de départ, ou le méthane et l'éthane qui se forment souvent comme produits accessoires gênants au cours de la réaction, s'accumuler de façon suffisante au cours de l'opération en cycle fermé, au lieu d'éliminer plus ou moins du système, comme de coutume, ces gaz étran-

gers accumulés, par exemple par lavage ou par évacuation d'une partie du gaz circulant et remplacement par du gaz frais.

En outre, on peut évacuer l'excès de chaleur produit par la réaction par réfrigération, par exemple au moyen des gaz frais encore froids que l'on fait arriver de façon qu'ils lèchent la surface extérieure de la chambre de contact tubulaire avant d'y pénétrer.

Pour rétablir la pression partielle de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, abaissée par l'addition du gaz étranger, on peut élever la pression totale. On peut opérer d'ailleurs sous pression ordinaire ou élevée, par exemple sous pression de 20, 50, 200, 1.000 atmosphères ou plus.

Le présent procédé offre avant tout de grands avantages lorsqu'il s'agit de l'obtention d'hydrocarbures à l'aide de catalyseurs à base de fer et de cobalt. On peut cependant aussi l'appliquer avec avantage à la production d'autres produits par exemple de composés organiques oxygénés tels que les acides, les esters, les alcools, les cétones, etc., à l'aide de catalyseurs qui renferment par exemple du fer, du cadmium et du cuivre, ou du potassium, du zinc et du chrome, ou du zinc, du chrome et du manganèse, etc. D'après le présent procédé on peut

Prix du fascicule : 5 francs.

également opérer avec des mélanges gazeux qui renferment autant ou même plus de monoxyde de carbone que d'hydrogène. On obtient par exemple de bons résultats en  
 5 partant de gaz à l'eau additionné de monoxyde de carbone, ou d'un gaz obtenu par combustion de charbon dans un mélange d'oxygène et de vapeur d'eau, lorsqu'on a soin  
 10 d'assurer la présence de la quantité requise de méthane ou d'azote. Dans ce cas la réaction s'effectue sans réactions parasites nuisibles.

Lorsqu'on part d'un gaz riche en méthane, tel que le gaz d'éclairage, on abaisse tout  
 15 d'abord dans une large mesure sa teneur en gaz étrangers, en convertissant catalytiquement le méthane, au moyen d'eau ou d'oxygène, en monoxyde de carbone et en hydrogène.

20 Il est également indiqué de dépouiller complètement, ou du moins en grande partie, le gaz frais d'anhydride carbonique, de composés sulfurés et de fer carbonyle.

*Exemple 1.* — Diriger vers 290° et sous  
 25 pression de 50 atmosphères, en cycle fermé, un mélange gazeux consistant en 65 o/o de méthane, 10 o/o d'azote, 10 o/o de monoxyde de carbone et 15 o/o d'hydrogène, sur un catalyseur renfermant 100 parties  
 30 de fer, 100 parties de cuivre et 0,5 partie de potassium. Remplacer continuellement le monoxyde de carbone et l'hydrogène consommés par la réaction, en introduisant dans le circuit, au moyen d'une pompe, du gaz  
 35 à l'eau, purifié comme de coutume, renfermant environ 39 o/o de monoxyde de carbone, 58 o/o d'hydrogène et 3 o/o d'azote et de méthane. L'opération s'effectue sans perturbations et fournit avec de bons rendements  
 40 des hydrocarbures en partie liquides, en partie gazeux, renfermant plus de 2 atomes de carbone dans leur molécule. Ceux-ci peuvent être séparés de façon connue par réfrigération sous pression, et en outre au  
 45 moyen d'absorbants. Aucune réaction parasite telle que la décomposition du monoxyde de carbone avec séparation de carbone et formation de méthane n'accompagne la réaction principale.

50 En opérant cependant dans les mêmes conditions avec un mélange gazeux renfermant 40 o/o de monoxyde de carbone et 60 o/o

d'hydrogène, sous pression de 12,5 atmosphères, les surchauffes locales et le dépôt de carbone rendent en peu de temps le 55 catalyseur complètement inutilisable.

*Exemple 2.* — Précipiter par le carbonate de potasse une solution qui renferme 100 parties de fer, 40 parties de cuivre et 15 parties de cadmium sous forme de leurs nitrates. 60 Laver le précipité formé, jusqu'à ce qu'il ne renferme plus que 0,5 partie de potassium pour 100 parties de fer, le sécher et le granuler ensuite.

Garnir d'environ 3 litres du catalyseur 65 ainsi obtenu un tube à pression doublé de cuivre au manganèse. Ce tube est placé dans un bain métallique qui peut être chauffé ou refroidi à volonté. La disposition des conduits tubulaires est telle qu'un échange de 70 la chaleur puisse avoir lieu entre le gaz qui arrive au tube de contact et celui qui le quitte. Le gaz destiné à la réaction, déjà réchauffé de cette façon, traverse ensuite un tube placé dans l'axe longitudinal du tube de 75 contact et peut ainsi refroidir le catalyseur, tout en se réchauffant à la température nécessaire pour la réaction. En faisant circuler continuellement en cycle fermé sous pression de 350 atmosphères et à environ 80 320° un mélange de 20 o/o de monoxyde de carbone, de 20 o/o d'hydrogène, de 55 o/o de méthane et de 5 o/o d'azote à travers ce four de contact, et en introduisant dans le circuit, du gaz frais consistant en 85 50 o/o de monoxyde de carbone et 50 o/o d'hydrogène, dans la même mesure que ces composants sont consommés par la réaction on peut obtenir continuellement de grandes 90 quantités d'hydrocarbures liquides, accompagnés de produits oxygénés tels que l'alcool éthylique, les alcools supérieurs et les esters.

*Exemple 3.* — Diriger vers 450°, en cycle fermé, sur un catalyseur obtenu par fusion de 3 parties de bichromate de potassium avec 95 une partie d'oxyde de manganèse et une partie d'oxyde de zinc, un mélange gazeux de 20 o/o de monoxyde de carbone, de 30 o/o d'hydrogène, de 40 o/o de méthane et de 10 o/o d'azote, sous pression de 100 350 atmosphères. On se sert d'un gaz d'alimentation frais, consistant en gaz à l'eau, débarrassé de composés sulfurés et d'anhydride carbonique. On obtient ainsi en

marche ininterrompue et avec un bon rendement, un produit consistant en alcool méthylique, en alcool isobutylique, en alcools supérieurs et en cétones cycliques. Pour 5 maintenir continuellement à environ 50 o/o la teneur des gaz étrangers dans le circuit, on est obligé d'éliminer continuellement une petite partie des gaz circulants.

RÉSUMÉ.

10 L'invention concerne :

1° Un procédé pour la production de composés organiques renfermant plus d'un atome de carbone dans leur molécule, par traitement catalytique de mélanges de mono- 15 xyde de carbone et d'hydrogène, notamment de gaz à l'eau, ne renfermant que peu ou pas de gaz étrangers, consistant à opérer ledit

traitement en cycle fermé et à ajouter aux gaz initiaux des gaz étrangers ou à laisser des gaz de ce genre s'accumuler au cours de l'opé- 20 ration, de façon que les gaz circulants contiennent continuellement au moins 25 o/o, de préférence 40 o/o, ou même plus, de gaz étrangers.

2° Les composés organiques renfermant 25 plus d'un atome de carbone dans leur molécule, susceptibles d'être obtenus selon le procédé défini sous 1°, en tant que nouveaux, et leurs applications industrielles.

Société :

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

Blézat.