

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 677.973

1607

Procédé pour l'obtention d'hydrocarbures non saturés bouillant à basse température.

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

Demandé le 6 juillet 1929, à 13<sup>h</sup> 35<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 19 décembre 1929. — Publié le 17 mars 1930.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 28 juillet 1928. — Déclaration du déposant.)

On sait obtenir des hydrocarbures et autres composés organiques en traitant des oxydes du carbone au moyen d'hydrogène à haute température et sous des pressions quelconques en présence de catalyseurs contenant comme composants actifs des métaux du 8<sup>e</sup> groupe du système périodique, principalement du fer ou du cobalt. On sait que la faculté de ces catalyseurs à provoquer la formation d'hydrocarbures liquides et autres composés peut être augmentée considérablement par l'addition de proportions déterminées, étroitement limitées de composés alcalins, d'hydrates, de carbonates, d'acétates, etc.

Or on a découvert qu'une addition de faibles doses de soufre à des masses de contact qui contiennent, à côté de métaux du 8<sup>e</sup> groupe du système périodique, des composés alcalins, prolonge considérablement la durée de service des dites masses de contact, abaisse la proportion d'hydrocarbures bouillant à haute température au produit de réaction et favorise grandement la formation d'hydrocarbures non saturés. La proportion du soufre adjoint aux catalyseurs, qui est combiné de préférence au métal alcalin, par exemple dans la forme de sulfure ou de sulfhydrate, est supérieure de préférence à 0,15 0/0 du poids de métaux du 8<sup>e</sup>

groupe sans cependant dépasser de beaucoup 0,4 0/0. La teneur en alcali est choisie de préférence entre 0,3 0/0 et 0,6 0/0 du poids réuni du métal alcalin et de celui des métaux du 8<sup>e</sup> groupe utilisés comme catalyseurs. Pour arriver à avoir une teneur déterminée d'alcali et de soufre, il est à recommander dans beaucoup de cas, d'ajouter à la masse de contact des doses appropriées de sulfure et de sulfhydrates, le cas échéant en mélange avec des oxydes, des hydrates ou des carbonates des alcalis. Un effet analogue à celui de l'addition de soufre est obtenu par une addition de tellure ou de sélénium.

Les catalyseurs sont préparés de préférence en ajoutant les doses voulues de sulfure ou de sulfhydrate alcalin à l'hydrate du métal respectif qui a été précipité à l'aide d'ammoniaque liquide ou d'un alcali d'une solution du nitrate correspondant et débarrassé de l'azotate d'ammoniaque ou de l'azotate alcalin respectif par décantation et lavages. La préparation du catalyseur peut avoir lieu aussi en précipitant par exemple de l'azotate de fer au moyen d'ammoniaque additionnée d'hydrogène sulfuré et en ajoutant au précipité après dessiccation des doses déterminées d'hydrate ou de carbonate alcalin.

Prix du fascicule : 5 francs.

On peut en outre traiter aussi une masse de contact exempte de soufre, telle qu'elle a été décrite au brevet français n° 660.133; au moyen de gaz chargés d'hydrogène sulfuré. Les métaux du 8<sup>e</sup> groupe peuvent être employés séparément ou en mélange les uns avec les autres, et, avec avantage, aussi en combinaison avec d'autres métaux, tels que le cuivre, l'argent, l'or, le cadmium, etc. On peut également employer encore d'autres additions, par exemple des chlorures alcalins, etc. D'autres oxydes non réductibles, en dehors de ceux des alcalis ne sont pas employés de préférence ou seulement en quantités secondaires.

La pression à appliquer peut osciller dans de larges limites; on peut par conséquent dans un certain vide, à la pression atmosphérique, à une pression effective modérée et même à une pression très élevée, par exemple à des pressions de 1.000 kilogr. et plus par centimètre carré. La température à appliquer varie suivant le produit désiré et la pression employée. A la pression atmosphérique il est préférable de ne pas dépasser 300° C., à 200 kilogr. par 350° C. A des températures plus basses et des pressions plus élevées, par exemple à 250-260° C. et 50 kilogr. il se manifeste une tendance à la formation de produits à poids moléculaire élevée, tels que la paraffine et la cire. L'opération est généralement gênée dans ce cas par l'engorgement des conduits, surtout sous des pressions élevées. On peut dans ce cas opérer éventuellement de telle façon que l'on introduit la masse de contact dans une autoclave spacieuse où on la réduit et dans laquelle on fait passer ensuite un mélange de gaz obtenu au moyen d'oxyde de carbone et d'hydrogène.

Les paraffines et les cires qui se forment peuvent alors être recueillies directement à l'état liquide à la sortie de l'autoclave sans que des quantités appréciables quelconques en soient entraînées par le courant des gaz par évaporation. Dans certains cas il est utile d'alimenter dès le début dans l'autoclave une huile bouillante à la plus haute température possible, qui vient recouvrir la masse de contact et assure par conséquent un échange de chaleur efficace de cette dernière. Cette huile doit alors être renouvelée

éventuellement au fur et à mesure qu'elle est entraînée par le produit de réaction lorsque celui-ci est évacué à l'état dissous.

Les produits du genre des oléfines obtenus par le procédé décrit ci-dessus peuvent être utilisés à des applications multiples, par exemple comme benzine bouillante à basse température pour moteurs comme addition à d'autres benzines pour améliorer encore leur combustion silencieuse, pour la production d'huiles lubrifiantes et d'huiles isolantes au moyen de la condensation à l'aide de chlorure d'aluminium, de fluorure de bore, etc., pour la préparation catalytique d'hydrocarbures du type des benzols, et également pour la préparation d'alcools, de glycols, etc.

*Exemple 1.* — Un mélange d'hydrates précipité au moyen d'ammoniaque et contenant du fer et du cobalt dans le rapport des poids de 4,1, est décanté, lavé à plusieurs reprises, essoré et séché. Après la dessiccation on imprègne le mélange d'une telle quantité d'une solution de sulfure de potassium qu'il arrive à contenir pour 100 parties en poids desdits métaux 0,48 parties de potassium et 0,2 parties de soufre, et on sèche à nouveau. On peut aussi ajouter la quantité calculée de solution de sulfure de potassium au mélange d'oxydes ou d'hydrates après l'avoir lavé, mais pendant qu'il est encore humide, et sécher ensuite seulement.

Le catalyseur ainsi préparé est réduit au moyen de l'hydrogène à 337° C. 200 c.c. de cette masse de contact produisant d'une façon continue pendant plusieurs semaines consécutives de service, à 267° C. et à la pression atmosphérique, environ 36 c.c. d'hydrocarbures liquides par mètre cube d'un gaz contenant environ 25 0/0 CO et 70 0/0 H<sup>2</sup>O, en le faisant passer une seule fois. La fraction bouillante au delà de 180° C. de ces hydrocarbures ne s'élève guère qu'à 10 0/0 environ; l'indice de brome du mélange d'hydrocarbures est de 130-135.

Une masse de contact contenant à la place du sulfure de potassium le pourcentage de potassium correspondant sous la forme d'hydrate de potassium ou de carbonate de potassium, produit avec de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène un mélange d'hydrocarbu-

res dont la fraction bouillant au-dessus de 180° C. s'élève à environ 80 0/0 et dont l'indice de brome est intermédiaire entre 90 et 100. Une telle masse de contact est en-  
15 tre graduellement colmatée par des produits d'un poids moléculaire élevé et aussi par du carbone. Le rendement se trouve réduit déjà après 3-4 semaines de service à la moitié.

10 *Exemple 2.* — De l'azotate de fer est précipité par l'ammoniaque et le précipité décanté et lavé jusqu'à ce que l'azotate d'ammoniaque soit éliminé. Le précipité est  
15 essoré et additionné d'un tel nombre de c.c. d'une solution normale de sulfhydrate de potasse que la teneur en potassium s'élève à 0,4 0/0 et la teneur en soufre à 0,3 0/0 calculées sur le fer métal. 200 c.c. de cette  
20 masse de contact desséchée à 170-180° C. sont réduits à 350° C. Un mètre cube de gaz d'une teneur de 25 0/0 CO et 70 0/0 de H<sup>2</sup> donne naissance par un seul passage sur  
25 cette masse de contact à 260° C. et à la pression atmosphérique, à 25 c.c. d'hydrocarbures liquides contenant environ 20 0/0 de fractions bouillant au-dessus de 180° C. La  
même masse de contact à base de fer, mais  
30 contenant 0,4 0/0 de potassium sous la forme d'hydrate de potasse, et pas de soufre par conséquent, produit dans les mêmes conditions de réaction une quantité à peu près  
égale d'hydrocarbures mais la fraction bouil-  
35 lant au-dessus de 180° C. s'élève à 55 0/0. L'indice de brome du mélange d'hydrocarbures obtenu à l'aide de la masse de contact ferrugine contenant du soufre et de l'alcali est de 140, alors que celui du mélange d'hydrocarbures obtenu à l'aide de fer accompa-  
gné de potassium n'est que de 95.

À côté des hydrocarbures qui sont liqui- 40 des à la température ambiante il se forme des quantités plus ou moins grandes d'hydrocarbures non saturés et saturés très volatils qui à la température ordinaire sont à l'état gazeux, principalement d'une gran- 45 deur moléculaire entre C<sup>3</sup> et C<sup>6</sup>. Par le choix des conditions de réaction on a la possibilité de favoriser la formation de ces hydrocarbures ou de la restreindre.

## RÉSUMÉ :

50

1° Procédé pour l'obtention d'hydrocarbures non saturés bouillant à basse température et d'autres composés organiques exempts d'oxygène par le traitement d'oxydes de carbone par l'hydrogène et des gaz 55 riches en hydrogène, ou par ces derniers seuls, à haute température et à des pressions quelconques, en présence de catalyseurs qui renforcent, à côté de métaux du 8<sup>e</sup> groupe, du système périodique, des composés alcalins, caractérisé par l'emploi de masses de contact qui renferment de faibles doses de soufre combiné de préférence à l'alcali.

2° On emploie des catalyseurs qui contiennent pour 100 parties en poids d'un métal 65 du 8<sup>e</sup> groupe, entre 0,3 et 0,6 parties en poids d'alcali (calculées comme métal alcalin) et entre 0,15 et 0,4 parties en poids de soufre.

3° A la place du soufre on emploie du 70 tellure ou du sélénium.

Société :

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT.

D'or procureur :

BRUXELLES.