

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 812.598

Procédé pour préparer des produits contenant des hydrocarbures intéressants ou leurs dérivés.

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

Demandé le 28 octobre 1936, à 14^h 24^m, à Paris.

Délivré le 8 février 1937. — Publié le 12 mai 1937.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 18 novembre 1935. — Déclaration du déposant.)

Il est connu de faire réagir des oxydes de carbone, en particulier le monoxyde de carbone, avec de l'hydrogène en présence de catalyseurs à température élevée et
5 sous pression aussi bien normale sur supra-normale avec formation d'hydrocarbures ou de composés organiques renfermant de l'oxygène.

On a également proposé déjà, afin de
10 dissiper la chaleur résultant de la réaction, d'effectuer celle-ci en milieu liquide au moyen de catalyseurs finement divisés en suspension dans ce dernier. A cause des températures élevées nécessaires pour la
15 réaction et des tensions de vapeur également élevées d'un grand nombre de milieux liquides à ces températures, ce mode opératoire était limité à l'emploi de liquides organiques peu volatils et stables dans les
20 conditions opératoires.

Or, on a trouvé qu'on peut effectuer d'une manière avantageuse la réaction d'oxydes du carbone avec l'hydrogène en présence de catalyseurs et à température
25 élevée en la réalisant dans un milieu liquide constitué par les huiles obtenues en faisant réagir une certaine quantité de matières premières de même espèce antérieurement traitée dans des conditions identiques ou
30 analogues, c'est-à-dire dans l'huile elle-

même, et renfermant des quantités notables de constituants qui se présentent à l'état de gaz ou de vapeur dans les conditions de température et de pression employées, c'est-à-dire dont le point d'ébullition est
35 inférieur à la température de réaction sous la pression à laquelle on opère. Ces constituants demeurent habituellement en solution dans l'huile ; toutefois, elles peuvent aussi s'en évaporer en partie. On préparera
40 avantageusement ce milieu liquide en faisant passer les gaz et vapeurs résultants formés dans la zone de réaction, au sortir de cette dernière, à travers une zone de refroidissement qui lui fait suite et qu'on
45 réalisera de préférence sous forme d'un condenseur à reflux, de façon que les vapeurs des produits formés qui s'échappent en même temps que les gaz finaux soient
50 condensées en totalité ou en partie et soient ramenées dans la zone de réaction où elles constitueront le milieu liquide. Cette façon d'opérer permet d'assurer d'une façon très simple et efficace l'élimination de la
55 chaleur en excès et présente en outre cet avantage que des constituants même très volatils du produit de réaction, comme par exemple l'amylène, le butylène, le propylène et même l'éthylène, ou des hydrocarbures saturés correspondants, refluent 60

par suite de leur condensation ou de leur dissolution dans le condensat qui s'écoule en sens inverse à travers la zone de refroidissement dans la zone de réaction où ils subissent une nouvelle transformation en produits moins volatils, alors que suivant le mode opératoire antérieur les produits formés, pour la plupart volatils, quittaient la zone de réaction en tant que produits finaux en même temps que les gaz résultants. A condition d'employer des catalyseurs convenables et au contraire de modes opératoires connus employant des pressions même relativement élevées, le présent procédé permet d'obtenir des produits très pauvres en oxygène ou n'en renfermant pas. En disant que la réaction s'effectue dans son propre milieu liquide on entend également un mode opératoire suivant lequel, pour la mise en train de la réaction, on emploie il est vrai une huile étrangère mais où celle-ci se trouve progressivement remplacée par de l'huile nouvellement formée sur place.

Suivant le présent procédé on opérera utilement sous des pressions et à des températures telles que l'état liquide soit assuré dans la zone de réaction; cependant, la qualité de « liquide » attribuée au milieu dans lequel on opère suivant la présente invention s'étend aussi à l'état que présentent au-dessus de la température critique une partie ou la totalité des constituants dudit « milieu liquide », état dans lequel sa densité à l'état gazeux ne diffère pas notablement de ce qu'elle est à l'état liquide. L'expression « réaction en milieu liquide » est également censée couvrir l'état particulier qui se produit dans la zone de réaction lorsqu'on utilise la réfrigération à reflux et même lorsqu'on dépasse la température critique par suite du reflux ininterrompu du produit condensé relativement froid et des constituants gazeux qui y sont dissous, état qui est un mélange de phase liquide bouillante et d'une incessante formation de vapeur ou d'un perpétuel dégagement de vapeurs dissoutes.

On peut avantageusement aussi mettre le procédé en œuvre en maintenant également la zone de refroidissement en totalité ou en partie pleine de liquide, de façon

à faire passer les gaz et les gaz et les vapeurs qui traversent le refroidisseur à travers le courant de convection constitué par le condensat refroidi qui s'écoule vers le bas et, de ce fait, à les refroidir et à les laver en même temps.

Les produits liquides formés seront soutirés de la zone de réaction ou de la zone de refroidissement sans interruption ou à des intervalles déterminés tandis qu'on maintiendra une quantité suffisante de milieu liquide dans la zone de réaction. On peut également opérer en faisant passer une partie du milieu liquide en cycle fermé à travers l'appareil. L'introduction et l'évacuation du milieu en circulation peuvent s'effectuer aussi bien dans la zone de réaction que dans la zone de refroidissement ou à partir de ces zones. Suivant les conditions de service particulières, le liquide à introduire peut être préalablement chauffé ou bien encore refroidi. C'est ainsi par exemple que la mise en train peut s'effectuer par introduction de milieu de circulation bouillant.

Comme catalyseurs on peut employer des substances solides finement divisées suspendues dans le milieu liquide. Lorsqu'on emploie ces substances suspendues, il est nécessaire de séparer les catalyseurs des produits formés. Toutefois, on a trouvé que suivant le présent procédé on peut opérer de façon particulièrement avantageuse avec des catalyseurs en morceaux qui demeurent dans la zone de réaction pendant l'opération. Pour assurer la présence et la circulation d'une quantité suffisante de milieu liquide et aussi un reflux suffisant du condensat, le cas échéant aussi pour que le liquide circule sans difficulté en cycle fermé, et en plus de tout cela pour obtenir une élimination assez rapide de la chaleur, on a trouvé qu'il y avait intérêt à placer les morceaux de catalyseur distincts à distance suffisante les uns des autres, soit en en formant des couches minces séparées par des espaces intermédiaires libres soit en leur donnant une forme encombrante.

Le procédé sera mis en œuvre avantageusement à des températures comprises entre 200 et 420° C. et sous des pressions

supérieures à 10 atm., de préférence comprises entre 50 et 250 atm. Toutefois, on peut aussi obtenir de bons résultats à des pressions inférieures, par exemple sous la pression normale.

Exemple. — Fondre dans un courant d'oxygène un mélange de 1.000 gr. de poudre de fer (obtenue en décomposant du ferro-carbonyle), de 25 gr. de poudre de silicium, de 25 gr. de dioxyde de titane, de 50 gr. de permanganate de potassium et de 50 gr. d'eau, la poudre de fer étant alors transformée en oxyde magnétique de fer. Ayant laissé refroidir le produit de fusion obtenu et l'ayant réduit en granules de 5 à 8 mm., le traiter pendant 48 heures à une température de 650° C. au moyen d'hydrogène.

Disposer ensuite le catalyseur ainsi préparé en sept couches de 7 cm. de hauteur chacune dans un tube vertical stable aux hautes pressions et de 4,5 cm. de diamètre intérieur (désigné par *a* sur le dessin) jusqu'à une hauteur de 60 cm. Remplir ensuite complètement au moyen d'une huile bouillant aux températures comprises entre 65 et 160° C. les espaces libres existant entre les couches de catalyseur *b* et entre les fragments de catalyseur eux-mêmes et de plus, jusqu'à concurrence d'environ 30 cm., l'espace situé au-dessus de la couche supérieure de catalyseur. Sur le côté du tube stable aux hautes pressions et communiquant avec lui est disposé un récipient compensateur *c* destiné à recevoir l'excès de l'huile formée au cours de la réaction. On peut soutirer en *d* le produit liquide final.

A l'extrémité supérieure de ce four de 90 cm. de longueur se trouve un condenseur à reflux *e* dans la chemise réfrigérante duquel on introduit en *f* de l'eau qui s'en écoule en *g*.

Par la conduite *h* introduire un gaz mixte composé de 40 % d'oxyde de carbone et de 60 % d'hydrogène et, après qu'il s'est divisé dans un filtre poreux *i*, l'introduire par le bas dans le four *a* où règne une pression de 100 atm. et dans lequel on établit une température d'environ 360 à 380° C. au moyen d'une source extérieure de chaleur, par exemple d'un four électrique

fonctionnant à une température de 480° C. La chaleur dégagée par la réaction est absorbée par l'huile qui de ce fait se vaporise en partie. La fraction vaporisée se condense à nouveau dans le condenseur à reflux et reflue de là dans la zone de réaction.

On fera passer les gaz primitifs à travers le tube stable aux hautes pressions avec un débit tel qu'il se forme par heure 75 litres de gaz final qui s'échappe en *l*. Ce gaz final a la composition volumétrique suivante :

21,0 % de CO₂ ;
1,4 % de C_nH_{2n} ;
15,6 % de CO ;
51,8 % de H₂ ;
6,8 % de C_nH_{2n+2} ;
3,4 % de N₂.

Il se forme 47 gr. d'huile par m³ de gaz final. L'analyse élémentaire de cette huile donne : 85,1 % de C, 14,4 % de H, 0,5 % de O. 93 % de l'huile bouillent aux températures comprises entre 40 et 300° C.

Contrairement à toute attente il ne se forme au cours de la réaction qu'une petite quantité d'eau. L'oxygène de la fraction de l'oxyde de carbone qui se transforme en hydrocarbures se présente à la fin de la réaction pratiquement tout entier sous forme d'anhydride carbonique. Bien qu'on opère sous pression élevée l'huile formée ne renferme pratiquement pas d'oxygène, ce qui est inattendu. Il ne se produit non plus aucun dépôt de carbone.

RÉSUMÉ :

1° Procédé pour faire réagir des oxydes du carbone avec de l'hydrogène en vue d'obtenir des produits renfermant des hydrocarbures ou leurs dérivés en employant des catalyseurs et opérant à température élevée, consistant à effectuer la réaction dans un milieu liquide constitué par les produits liquides obtenus en faisant réagir une certaine quantité de matières premières de même espèce antérieurement traitée dans des conditions identiques ou analogues et qui contiennent des quantités notables de constituants qui se présentent à l'état de gaz ou de vapeur dans les conditions de température et de pression employées ;

2° Les gaz et vapeurs finaux qui quittent la zone de réaction sont amenés à passer

à travers une zone de refroidissement, de préférence un condenseur à reflux, de façon que les vapeurs des produits formés qui s'échappent en même temps que les gaz finaux, ou celles du milieu liquide, soient en totalité ou en partie condensées et ramenées dans la zone de réaction;

3° La zone de refroidissement est elle aussi complètement ou partiellement remplie de milieu liquide;

4° On fait passer en cycle fermé une partie du milieu liquide à travers la zone de réaction ou de la zone de refroidissement ou les deux;

5° On emploie les catalyseurs sous forme de morceaux;

6° Les catalyseurs en morceaux sont placés dans la zone de réaction à grande distance les uns des autres;

7° A titre de produits industriels nouveaux, les produits renfermant des hydrocarbures intéressants ou leurs dérivés préparés par le procédé ci-dessus défini.

Société dite :

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

BLÉRY.

