

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION. 1280

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 815.716

Procédé pour préparer des hydrocarbures et leurs dérivés oxygénés à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène.

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

Demandé le 30 décembre 1936, à 14^h 32^m, à Paris.

Délivré le 12 avril 1937. — Publié le 21 juillet 1937.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 21 janvier 1936. — Déclaration du déposant.)

Le brevet français n° 805.696 du 18 mars 1936 décrit un procédé suivant lequel, pour la préparation d'hydrocarbures et le cas échéant de leurs dérivés oxygénés à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène on emploie comme catalyseurs des pièces d'appareil métalliques, en particulier de fer, décapées sur une de leurs faces, la face décapée de ces pièces d'appareil étant baignée par le gaz de réaction et l'autre par un fluide chauffant ou réfrigérant gazeux ou liquide à l'effet d'introduire ou d'évacuer de la chaleur de réaction. On peut ainsi obtenir des taux de production considérables en même temps que de très bons rendements sans qu'un autre catalyseur ait à être ajouté dans la chambre de réaction.

Toutefois, de même qu'un très grand nombre d'autres catalyseurs, celui qui est constitué par la surface décapée perd notablement de son activité au bout d'un temps plus ou moins long pour se trouver finalement épuisé. Cela nécessite une interruption de la réaction et une réactivation du catalyseur.

Or on a trouvé qu'on peut très facilement réactiver les catalyseurs dégénérés constitués par des pièces d'appareil décapées en faisant réagir en petites quantités à leur contact des composés métalliques volatils susceptibles de

se décomposer à température élevée, en particulier s'élevant jusqu'à 500° C., le cas échéant en atmosphère réductrice, avec formation des métaux correspondants. Des composés qui se sont révélés comme particulièrement avantageux à cet effet sont les carbonyles du fer, du nickel, du cobalt, du molybdène et parmi ceux-ci, à son tour, le ferrocaryle. La décomposition des composés métalliques volatils peut s'effectuer par exemple en vaporisant dans le gaz de réaction une petite quantité du composé et en décomposant ce dernier au cours de la réaction du gaz de réaction à la température ordinaire de celle-ci. Naturellement, on peut aussi vaporiser isolément les composés métalliques volatils, en particulier les carbonyles, dans l'atmosphère de gaz indifférents ou réducteurs, en particulier d'hydrogène, et les décomposer à une température convenable. On a trouvé qu'il est particulièrement avantageux d'ajouter sans interruption au gaz de réaction de très petites quantités desdits composés métalliques volatils, ce qui a pour effet de rénouer sans cesse le catalyseur constitué par la surface décapée. Sous ce rapport il s'est révélé avantageux d'ajouter journalièrement par litre de chambre de réaction environ 0,01 à 10 cm. de composé métallique volatil, en particulier de ferro-

Prix du fascicule : 6 francs.

carbonyle. La proportion du composé métallique à ajouter dépend très fortement de la température de réaction, car la plupart des composés métalliques volatils, comme par exemple le ferro-carbonyle, quittent la chambre de réaction sans avoir été complètement décomposés. Lorsque l'adjonction du composé métallique volatil s'effectue non pas continuellement mais à des intervalles déterminés, par exemple de quelques heures ou de quelques jours, on peut employer par exemple des proportions de 0,1 à 1 cm³ par litre d'espace de réaction. La vaporisation des composés métalliques peut s'effectuer simplement en faisant passer le courant gazeux, par exemple à une température d'environ 0 à 20° C. sur le composé métallique. Naturellement, on peut aussi chauffer au besoin à une température plus élevée. On peut vaporiser isolément le composé métallique, mais on peut aussi employer pour la vaporisation une solution du composé dans un solvant, comme par exemple dans des alcools, des hydrocarbures, des acides organiques, des esters, etc.

On a trouvé en outre que le présent procédé n'est pas limité à l'emploi de pièces d'appareil décapées et qu'on obtient de bons résultats également, en l'absence de catalyseurs non constitués par les pièces de l'appareil, c'est-à-dire de tournures, fragments, etc., remplissant la chambre, en adjoignant les composés métalliques volatils susindiqués, en particulier des carbonyles et surtout le ferro-carbonyle, sans interruption ou bien à des intervalles de temps déterminés et par petites quantités, lorsqu'on opère dans des appareils comportant des pièces d'appareil non décapées, tandis qu'on poursuit la réaction avec l'oxyde de carbone ou qu'on l'interrompt passagèrement. Il suffit par exemple de tubes simplement nettoyés sur lesquels alors le carbonyle se décompose et qui peuvent être faits ou revêtus d'un matériau quelconque, comme par exemple le fer, le cuivre, l'aluminium, ou bien de matières céramiques, comme le verre, la porcelaine, le quartz fondu, les métaux émaillés.

Il est vrai que les rendements en hydrocarbures et leurs dérivés oxygénés obtenus lorsque la réaction s'effectue en employant des pièces d'appareil non décapées ne sont

pas aussi élevés que ceux qu'on obtient avec des pièces d'appareil décapées, mais les métaux qui se forment lors de la décomposition des composés métalliques volatils et qui se déposent sur la surface des pièces d'appareil exercent manifestement même dans le cas de pièces d'appareil non décapées une action catalytique sur la réaction, action qui aboutit à de bons rendements en produits désirés.

Il est avantageux de mettre le procédé en œuvre sous des pressions élevées, en particulier supérieures à 20 atm. Les températures à employer sont celles qu'on utilise couramment pour la réaction, savoir, celles qui sont comprises entre 150 et 500° C., avantageusement entre 250 et 400° C. Les proportions d'hydrogène et d'oxyde de carbone dans le gaz primitif sont elles aussi les mêmes qu'à l'ordinaire.

Exemple. — Dans un autoclave ayant 1,7 litre de capacité est disposé un serpentin en tube de fer de 5 mm. de diamètre intérieur et de 8 mm. de diamètre extérieur de 6 m. de longueur et formant 40 spires. Par l'intérieur du tube de fer faire passer de la vapeur surchauffée à une température d'environ 330° C. Le tube de fer avait été préalablement traité par décapage de sa face extérieure au moyen d'une solution de 200 gr. de nitrate de magnésium, de 50 gr. de nitrate de potassium, de 5 gr. de nitrate d'uranyle dans 100 cm³ d'eau et 1.000 cm³ d'acide acétique glacial (immersion du tube pendant 24 heures dans la solution) et séchage subséquent.

À travers l'autoclave on a fait passer pendant 10 heures de l'hydrogène à une température de 400° C. et sous une pression de 100 atm. On y a fait passer ensuite pendant 8 semaines sous une pression de 100 atm. et à des températures comprises entre 330 et 400° C. un mélange de 40 % d'oxyde de carbone et de 60 % d'hydrogène en quantité telle qu'on obtienne par heure 1 m³ de gaz final. Le rendement journalier était d'environ 1,6 à 2,4 kg. d'hydrocarbures, alcools, esters, acides, etc., renfermant plus de 2 atomes de carbone. Au cours des 7 derniers jours le rendement est tombé presque à zéro. Par l'adjonction en une seule fois de 25 cm³ de ferro-carbonyle dans un petit autoclave

branché en amont de l'autoclave de réaction et à travers lequel passait le gaz de réaction on a pu ramener pour une durée de 14 jours, les mêmes conditions étant d'ailleurs conservées, le rendement quotidien en hydrocarbures et leurs dérivés oxygénés à 1,8 kg. Ayant à nouveau vaporisé 70 cm³ de ferro-carbonyle en un laps de temps de 6 jours le rendement journalier s'est maintenu sensiblement à la même valeur, après cela, tous les 8 à 14 jours environ, on a vaporisé en une seule fois 10 cm³ de ferro-carbonyle afin de maintenir le même rendement. En vaporisant 100 cm³ d'une solution de 50 cm³ de ferro-carbonyle dans 1.000 cm³ de l'huile obtenue par la réaction on a pu élever le rendement quotidien à une valeur de 2,3 à 2,7 kg. d'hydrocarbures présentant plus d'un atome de carbone. Jusqu'à ce moment le catalyseur plusieurs fois régénéré était demeuré en service pendant 140 jours. Un dépôt de carbone dans le four, qui se manifestait éventuellement toutes les 8 semaines, a pu facilement être éliminé par grattage sans que le tube catalytique soit devenu inutilisable. La température dans le four variait de 338 à 354° C. et la pression de 100 à 120 atm. En outre des hydrocarbures on a obtenu en quantité à peu près égale une fraction aqueuse qui renfermait environ 5 à 20% d'alcools en volume. Les produits qualifiés d'hydrocarbures renfermaient en outre 1 à 3% d'oxygène (combiné dans des alcools, acides, esters et autres).

RÉSUMÉ.

1° Procédé pour transformer thermiquement de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène en hydrocarbures et le cas échéant leurs

dérivés oxygénés, consistant à effectuer la réaction, en l'absence de catalyseurs non constitués par des pièces de l'appareil, dans des chambres de réaction dans lesquelles on introduit, sans interruption au cours de la réaction ou à des intervalles déterminés tout en poursuivant la réaction ou l'interrompant temporairement mais en tout cas à des températures élevées suffisantes pour la réaction, de petites quantités de composés métalliques volatils susceptibles de se décomposer avec mise en liberté du métal aux températures élevées en question et le cas échéant dans une atmosphère réductrice;

2° Comme composés métalliques volatils on ajoute des carbonyles de métaux, par exemple ceux du nickel, du cobalt et du molybdène et en particulier le ferro-carbonyle;

3° On opère dans des chambres de réaction au moins partiellement délimitées par des surfaces métalliques décapées, en particulier des surfaces de fer décapées;

4° Dans le cas d'une adjonction continue des composés métalliques volatils on les emploie à raison de 0,1 à 10 cm³ par litre de chambre de réaction et par jour;

5° On ajoute utilement des composés métalliques volatils, en particulier des carbonyles sous forme diluée, en même temps que des hydrocarbures, des acides, des esters ou des alcools;

6° A titre de produits industriels nouveaux les hydrocarbures et leurs dérivés oxygénés préparés par le procédé ci-dessus défini.

Société dite :

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

BLÉRY.