

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE.

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

3450

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 820.757

Procédé de fabrication de produits hydrocarburés par hydrogénation.

Société dite : STANDARD-I. G. COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 2 janvier 1937, à 11^h 2^m, à Paris.

Délivré le 9 août 1937. — Publié le 18 novembre 1937.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 11 janvier 1936. — Déclaration du déposant.

La présente invention est relative à des perfectionnements à la fabrication de produits hydrocarburés de valeur par hydrogénation d'oxydes de carbone. L'invention a particulièrement pour but d'obtenir un meilleur fonctionnement de l'opération par réglage de la pression appliquée, en ce qui concerne les composants qui réagissent, de façon telle que leurs pressions partielles soient maintenues entre des limites optimum.

La présente invention a encore pour but de régler l'avancement de la réaction par réglage de l'addition ou de l'enlèvement d'un gaz inerte et/ou des gaz réagissants.

C'est un fait connu que l'on peut obtenir des composés oxygénés et des hydrocarbures en faisant réagir des oxydes de carbone avec de l'hydrogène en présence de catalyseurs, à pression et à température élevées. Dans ce procédé, des gaz inertes peuvent être présents. On sait en outre que l'on peut obtenir des produits hydrocarburés par hydrogénation d'oxyde de carbone, sous pression et température réduites.

La présente invention se distingue des procédés antérieurs par le fait que la synthèse des hydrocarbures à partir d'oxydes de carbone est faite sous pression élevée (supérieure à 5 atmosphères absolues) en maintenant la pression partielle totale des

constituants de la réaction à une valeur inférieure à 5 atmosphères. De cette façon, on évite la tendance à la formation de composés contenant de l'oxygène qui existe à pression élevée avec des gaz relativement non dilués. En même temps, le catalyseur est protégé par les gaz inertes contre l'effet nuisible de la chaleur excessive qui peut se développer lorsque l'on utilise des gaz relativement non dilués. Les gaz inertes, qu'ils soient présents au début ou qu'ils soient introduits au cours de la réaction, dispersent la chaleur de la réaction. Le rendement par passage des produits hydrocarburés pour chaque volume de gaz traité est naturellement inférieur suivant le procédé de l'invention du fait de la présence d'un diluant, mais les composés n'ayant pas réagi sont remis en circulation de façon à assurer finalement la même conversion ou une conversion meilleure qu'avec les gaz non dilués.

Il est préférable d'utiliser un mélange de gaz à l'eau ayant à peu près la composition 50 % d'oxyde de carbone et 50 % d'hydrogène et de le diluer avec de l'azote ou autre gaz inerte tel que du méthane ou de l'éthane. Si la réaction doit se faire à une pression absolue de 10 atmosphères, le volume de diluants doit être un peu supérieur au volume total des gaz réagissants.

Prix du fascicule : 6 francs.

Si l'on utilise une pression totale de 20 atmosphères, le volume de diluants doit être au moins trois fois le volume total des gaz réagissants. Dans les conditions ci-dessus, la pression partielle des gaz réagissants est dans chaque cas inférieure à 5 atmosphères et les produits obtenus ont la nature d'hydrocarbures.

Plus particulièrement, on peut utiliser une partie de mélange : oxyde de carbone-hydrogène, pour 1 1/2 à 4 parties de diluant inerte. Les catalyseurs peuvent être n'importe lesquels de ceux existant pour la synthèse des hydrocarbures à partir d'oxydes de carbone. De façon avantageuse, on maintient la température entre environ 380 à 450°. Des températures plus élevées accélèrent la réaction mais on peut utiliser des températures plus basses.

On fait passer le mélange de gaz dans ou sur le catalyseur à raison de 10 à 20 litres à l'heure et, de préférence, des moyens sont prévus permettant d'introduire des courants supplémentaires de gaz inerte et/ou de gaz réagissants ou d'enlever un ou plusieurs de ceux-ci en vue de régler la réaction.

Le procédé fonctionne de préférence pour donner des hydrocarbures qui se trouvent, pour la plus grande partie, dans la gamme de l'essence et qui conviennent comme combustibles pour moteurs, tels quels ou après mélange avec du benzol, de l'essence polymérisée, de l'essence de cracking ou autres substances ou mélanges appropriés.

On peut obtenir du benzol comme produit accessoire du procédé en réglant les conditions (en particulier en élevant la température) de façon à donner des quantités sensibles de méthane ainsi que d'hydrocarbures supérieurs et en traitant le méthane par une étincelle électrique, de façon connue, pour donner de l'acétylène qui est alors polymérisé, en donnant du benzol, à l'aide d'un

catalyseur constitué par du fer, du nickel et du gel de silice, à environ 250-260°. Comme variante de ce procédé, en vue du même résultat, on peut pyrolyser le méthane à 1.000-1.300°, sans pression sensible et sans catalyseur, pour donner du carbone finement divisé, des hydrocarbures légers liquides (pour la plus grande partie du benzol avec de petites quantités de naphthènes) et de l'hydrogène.

On peut utiliser différentes autres pressions et températures mais, dans tous les cas, la pression partielle de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène ensemble doit être inférieure à 5 atmosphères.

RÉSUMÉ.

Procédé de fabrication d'hydrocarbures à partir d'oxydes de carbone par hydrogénation en présence d'un catalyseur, caractérisé par les points suivants, ensemble ou séparément :

1° On dilue les gaz de la réaction avec suffisamment de gaz inerte pour que la pression partielle de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène ensemble soit inférieure à 5 atmosphères ;

2° On règle la réaction en réglant les quantités de gaz de la réaction et/ou de gaz de dilution ;

3° On soumet un mélange d'un oxyde de carbone et d'hydrogène à l'action d'un catalyseur hydrogénant, à des températures convenant pour donner des hydrocarbures et à une pression totale supérieure à 5 atmosphères, mais en présence d'un volume d'un gaz diluant suffisant pour assurer une pression partielle des réactifs ensemble inférieurs à 5 atmosphères.

Société d'ile :

STANDARD-I. G. COMPANY.

Par procurateur :

BRANON, SIMONNOT & RIEUX.