

MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 896.627



Procédé pour convertir l'oxyde de carbone au moyen d'hydrogène.

Société dite: N. V. INTERNATIONALE KOOLWATERSTOFFEN SYNTHÈSE MAATSCHAPPIJ
résidant aux Pays-Bas.Demandé le 20 juillet 1943, à 14^h 46^m, à Paris.

Délivré le 2 mai 1944. — Publié le 27 février 1945.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 23 octobre 1940. — Déclaration du déposant.)

La présente invention se rapporte à un procédé pour convertir l'oxyde de carbone au moyen d'hydrogène pour former des hydrocarbures dont la molécule renferme plus d'un atome de carbone.

On sait que la transformation de l'oxyde de carbone au moyen d'hydrogène en hydrocarbures dont la molécule contient plus d'un atome de carbone peut s'effectuer à température élevée en présence de catalyseurs contenant du fer. On a déjà proposé de produire ces catalyseurs en fondant du fer dans un courant d'oxygène et en réduisant l'oxyde magnétique de fer ainsi formé, auquel cas on a employé comme compléments des composés alcalins ainsi que des composés du silicium et du titane et aussi des métaux lourds comme l'uranium, le manganèse, le tungstène, le chrome et le molybdène et leurs composés ainsi que le cuivre et l'argent et leurs composés. En général, ces catalyseurs s'emploient pour la réaction qu'on effectue à des pressions élevées (par exemple de 10 à 100 atm.). Lorsqu'on opère sous une pression normale ou seulement peu élevée ils ne fournissent que des rendements relativement faibles en hydrocarbures liquides et solides désirables, par exemple aux taux d'alimentation usuels environ 30 à 50 gr. de ces hydrocarbures par mètre cube

de gaz primitif pour un passage unique du gaz à travers l'enceinte de réaction.

Or on a trouvé qu'on peut améliorer considérablement l'activité desdits catalyseurs à condition de leur ajouter des additions d'arsenic ou d'antimoine ou de leurs composés; le meilleur est l'arsenic ou ses composés, parmi lesquels l'acide arsénieux et les arséniates sont particulièrement convenables, quoique d'autres composés de l'arsenic soient utilisables, par exemple les halogénures de l'arsenic, comme le trichlorure d'arsenic. Ces substances s'ajouteront utilement en proportions comprises entre environ 1 et 15 % (par rapport au fer), bien qu'on puisse aussi en employer des proportions plus ou moins fortes (entre environ 15 et 50 %). L'augmentation de l'efficacité des catalyseurs par ces compléments se manifeste surtout lorsqu'on les emploie sous une pression normale ou peu élevée (jusqu'à environ 5 atm.).

Pour préparer ces catalyseurs au fer contenant de l'arsenic ou de l'antimoine ou leurs composés on peut par exemple fondre dans un courant d'oxygène un fer finement granulé, pulvérulent ou amené à toute forme appropriée, en même temps que ces substances complémentaires, s'il y a lieu aussi avec d'autres compléments comme des alcalis, des

terres alcalines, des métaux lourds ou des composés du silicium ou du titane, broyer le produit de fusion formé, composé principalement d'oxyde magnétique, après refroidissement et réduire les pièces ainsi obtenues. On peut aussi ajouter les substances complémentaires après la production de l'oxyde magnétique, convertir par agglomération sous pression le mélange en morceaux durs et réduire ensuite ces derniers. Lorsque la réduction s'effectue dans des conditions qui provoquent une agglutination, il n'est pas nécessaire d'agglomérer l'oxyde en morceaux, et s'il y a lieu les substances complémentaires peuvent aussi s'ajouter au cours de la réduction.

La réduction de l'oxyde magnétique s'effectuera utilement en présence d'hydrogène ou de composés en fournissant (ou des deux) tels que l'ammoniaque, le méthane ou ses homologues, les alcools ou même la vapeur d'eau, auquel cas suivant la structure qu'on doit conférer au catalyseur (c'est-à-dire suivant qu'il doit ou non être agglutiné), on peut maintenir diverses températures, par exemple des températures comprises entre 200 et 1000° C., avantageusement entre 300 et 900° C. Les pressions peuvent être quelconques.

On peut aussi faire précéder ou suivre la réduction par un traitement au moyen d'oxygène ou de gaz en renfermant à l'état libre ou combiné, comme l'air, l'oxyde d'azote, la vapeur d'eau, l'oxyde de carbone ou l'anhydride carbonique, et effectuer ce traitement et la réduction plusieurs fois en ordre alterné.

Au cours de la réaction entre l'oxyde de carbone et l'hydrogène en présence desdits catalyseurs à base de fer contenant de l'arsenic ou de l'antimoine ou leurs composés on obtient des produits essentiellement les mêmes qu'au moyen d'autres catalyseurs à base de fer, mais avec un rendement sensiblement plus élevé, en particulier lorsqu'on opère sous pression normale ou modérément élevée. Ces produits sont constitués principalement par des hydrocarbures, surtout de nature saturée. Il se forme aussi en petite quantité des produits oxygénés tels que des alcools, des acides, des esters et des cétones.

Les températures à maintenir sont les mêmes que lorsqu'on opère avec d'autres catalyseurs à base de fer; on envisagera en général des températures comprises entre 180 et 400° C., et l'on opérera utilement entre environ 225 et 350° C. Les pressions peuvent être sensiblement moins élevées que lorsqu'on emploie d'autres catalyseurs à base de fer. On obtient déjà de bons résultats sous pression normale ou peu élevée, bien qu'on puisse opérer sous des pressions supérieures, par exemple de 20, 30, 50, 100, 200, 500 atm. ou plus.

La synthèse peut s'effectuer dans la phase aussi bien vapeur que liquide.

Il est vrai qu'on a déjà essayé d'effectuer la synthèse d'hydrocarbures au moyen de catalyseurs renfermant, à côté du fer et d'autres compléments, des composés de l'arsenic ou de l'antimoine. Mais il s'agissait alors de catalyseurs obtenus non pas en fondant du fer dans un courant d'oxygène et réduisant l'oxyde magnétique ainsi formé, mais d'une autre manière. De plus, ces tentatives ne se sont traduites par aucune influence qu'on aurait attachée à cette adjonction d'arsenic et d'antimoine sur l'efficacité de ces catalyseurs.

Exemple. — Mélanger intimement 1000 gr. de poudre de fer contenant environ 0,1 % de nickel et obtenue par décomposition du ferro-carbonyle avec 25 gr. de poudre de silicium, 25 gr. de dioxyde de titane, 25 gr. de protoxyde de manganèse, 20 gr. de potasse caustique, 10 gr. d'arséniate de potassium et 50 gr. d'eau. Introduire ensuite une partie de ce mélange dans un creuset de fer à double paroi dont on alimentera la chemise au moyen d'eau et l'enflammer au moyen d'un morceau de papier lui-même enflammé tout en y faisant arriver de l'oxygène par un tube de fer de 25 mm. de diamètre intérieur. Au mélange fondant au rouge blanc ajouter ensuite par petites quantités le restant du mélange et l'oxyder et le fondre au moyen de l'oxygène introduit. Après refroidissement retirer le produit de fusion du creuset, le broyer, le réduire pendant 8 heures à une température de 440° C., dans un courant d'hydrogène contenant pour 100 litres d'hydrogène 10 litres d'ammoniac, puis en garnir le récepteur de syn-

thèse en grains d'environ 2 à 5 mm. de diamètre.

Ce récipient est constitué par un tube de verre de 15 mm. de diamètre intérieur de 5 1 m. de longueur entouré à une certaine distance par une enveloppe de verre. L'intervalle contient un liquide réfrigérant approprié, par exemple du diéthylène-glycol qu'il vaut mieux maintenir à l'état bouillant 10 (au voisinage de 237 à 240° C.). Le tube intérieur contient une couche de catalyseur haute de 80 cm.

En faisant alors passer par heure à travers le récipient de synthèse 3 litres d'un 15 mélange gazeux composé de 51 % d'oxyde de carbone et de 49 % d'hydrogène en opérant sous la pression normale et à la température d'ébullition du diéthylène-glycol ou peu supérieure, on obtient au cours d'un pas- 20 sage unique et par mètre cube de gaz primitif 103 à 110 cm³ d'un liquide bouillant aux températures comprises entre 80° C., et plus de 400° C. Ce liquide est constitué en majeure partie par des hydrocarbures, mais il 25 renferme aussi des dérivés oxygénés d'hydrocarbures. Lorsqu'au bout de quelques jours l'efficacité du catalyseur s'affaiblit du fait que des substances peu fusibles se déposent dans les pores fins, on peut sans difficulté lui restituer son efficacité primitive 30 simplement en l'épuisant au moyen d'un solvant.

En effectuant le traitement dans des conditions identiques au moyen d'un catalyseur à base de fer préparé de la même manière 35 mais sans adjonction d'arséniate de potassium, on n'obtient au cours d'un seul passage et par mètre cube de gaz primitif que 30 à 50 cm³ de produits ayant la composition correspondante. Même à des températures 40 plus élevées on n'obtient pas de meilleurs rendements.

RÉSUMÉ :

1°. Procédé pour convertir au moyen d'hydrogène l'oxyde de carbone en hydro- 45 carbures dont la molécule contient plus d'un atome de carbone, en opérant en présence de catalyseurs préparés en fondant du fer et des alcalis dans un courant d'oxygène et en réduisant l'oxyde magnétique ainsi formé, 50 consistant à opérer en présence de catalyseurs de l'espèce considérée contenant toutefois comme complément de l'arsenic ou de l'antimoine ou leurs composés.

2°. A titre de produits industriels non- 55 veaux, les hydrocarbures dont la molécule renferme plus d'un atome de carbone obtenus par le procédé ci-dessus défini.

Société dite :

N. V. INTERNATIONALE KOOLWATERSTOFFEN
SYNTHÈSE MAATSCHAPPIJ.

Par procuration :

BILÉREX.