

No. 429.337



BREVET D'INVENTION

Le Ministre des Affaires Économiques, des Classes Moyennes et de l'Agriculture,

Vu la loi du 24 mai 1854;

Vu la convention d'union pour la protection de la propriété industrielle;

Vu le procès-verbal dressé le 23 juillet 1938 à 11 h. 35,

au Greffe du Gouvernement provincial du Brabant;

ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à Studien- und Verwertungsgesellschaft
m. b. H.
à Kùlheim-Rauhe (Allemagne)
rep. par M. O. Houssem, à Bruxelles,
un brevet d'invention pour Synthèse des hydrocarbures alipha-
-tiques supérieurs,

faisant l'objet d'une ^{et} première demande de brevet, qu'elle a déclaré avoir déposée
en Allemagne les 31 juillet et 26 novembre 1937.

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeure joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 31 août 1938.

Au nom du Ministre et par délégation :

Le Directeur, chef de service.

g

Capas

ROYAUME DE BELGIQUE

MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES
DES CLASSES MOYENNES ET DE L'AGRICULTURE

BREVET d'invention n° 429337

DEMANDE DÉPOSÉE, le 25 VII. 1938

BREVET ACCORDÉ par arrêté ministériel du 31 VIII. 1938

BREVET D'INVENTION



"SYNTHÈSE DES HYDROCARBURES ALIPHATIQUES SUPÉRIEURS"

Société dite: STUDIEN-UND VERWERTUNGSGESELLSCHAFT m.b.H.

=O=O=O=O=O=O=O=
Conv. Int.: Priorité de deux demandes de brevets d'invention
déposées en Allemagne les 31 juillet et 25 novembre 1937.

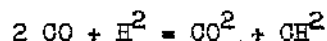
On sait qu'il est possible, en partant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène et en faisant agir de fortes pressions et des températures de 400°C et plus, d'obtenir des composés oxygénés, tels que le méthanol et le synthol. On connaît aussi des essais qui ont permis d'obtenir sur des masses de contact au fer, préparées par décomposition du nitrate de fer, sous une pression de 10 à 15 atmosphères des produits consistant en partie en composés oxygénés et en partie en hydrocarbures. Enfin on sait qu'on obtient aussi sur des masses de contact au fer des hydrocarbures en partant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène à la pression atmosphérique. D'après les données qu'on trouve actuellement dans

429337

la littérature, on peut obtenir avec des masses de contact au fer, à la pression atmosphérique environ 30 à 35 gr. d'hydrocarbures aliphatiques par mètre cube de mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène, pendant une durée d'environ huit jours, tandis qu'après ce temps le rendement obtenu avec les catalyseurs est encore moindre. Les rendements obtenus au moyen de catalyseurs de contact obtenus par précipitation et de catalyseurs de contacts obtenus par décomposition sont à peu près les mêmes (Brennstoff chemie, tome 16, p.2 1935). On ne trouve aucun renseignement dans la littérature (Brennstoff chemie, tome 8, p.167, 1927) sur de meilleurs rendements en hydrocarbures obtenus en opérant à une pression supérieure à la pression atmosphérique.

Or on a découvert selon la présente invention qu'on peut obtenir des rendements surprenants en hydrocarbures principalement à bas points d'ébullition et indétonnants pendant des périodes de marche prolongées et à l'aide de masses de contact au fer, en combinant entre elles les conditions de marche suivantes : la température doit être inférieure à 320°C, la pression comprise entre 2 et 100 atmosphères, de préférence entre 2 et 50 atmosphères, et on doit employer des mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène, tels que le gaz à l'eau, ou contenant encore plus d'oxyde de carbone; de plus, pour obtenir un rendement aussi avantageux que possible, les catalyseurs de contact préparés par précipitation ou par décomposition, doivent être formés, avant d'être mis en service, en présence de gaz contenant de l'oxyde de carbone, par exemple du gaz de synthèse sous une pression inférieure à la pression de synthèse, de préférence sous la pression atmosphérique.

S'il s'agit de transformer dans une très large mesure, c'est-à-dire avec un rendement industriellement utilisable le mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène en hydrocarbures en faisant usage d'un catalyseur de contact au fer, il est nécessaire d'opérer avec des mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène qui contiennent les deux éléments en proportions voisines de celles qui sont données par l'équation suivante:



c'est-à-dire de préférence en proportions variant de 2 CO pour 1 H² à 1 CO pour 1 H². Alors que la transformation totale d'un mélange de gaz de cette nature était impossible à la pression ordinaire et ne réussit pas non plus sous la pression de synthèse, sans préparation spéciale, on a constaté qu'elle peut être réalisée dans des proportions pratiquement quantitatives sous une pression élevée, après formation préalable du catalyseur de contact, par exemple à la pression atmosphérique.

Il convient, lorsqu'on opère la synthèse, de réaliser un accord entre la pression et la température. Cette condition ressort du dessin ci-annexé, sur lequel les températures sont portées en abscisses et les pressions en ordonnées. La droite a indique pour différentes pressions, la limite inférieure des températures, auxquelles la synthèse de l'hydrocarbure peut être effectuée avec un rendement satisfaisant. On voit d'après la droite a que la température à laquelle l'opération commence doit être d'autant plus élevée, que la pression choisie est plus forte. La droite b indique la limite supérieure des températures auxquelles on peut

encore opérer avec un rendement avantageux en hydrocarbures liquides. Pour les pressions comprises entre 10 et 90 atmosphères cette droite correspond à peu près à 310°C. Si la température est plus élevée, d'autres réactions, telles que la formation de produits gazeux et oxygénés, commencent à devenir de plus en plus prépondérantes. La zone intérieure hachurée de la figure correspond aux conditions physiques, dans lesquelles on obtient les rendements les plus avantageux en employant des catalyseurs actifs au fer et un gaz de synthèse riche en oxyde de carbone. Par exemple, si on opère à 10 atmosphères, au point 1 de la courbe (230 à 235°C) on obtient déjà une transformation partielle dans le sens cherché. Si la température atteint le point 2 (240°C environ dans l'espèce), on obtient un rendement maximum en hydrocarbures liquides, à savoir suivant la quantité de gaz qui circule, de 100 à 150 gr. par mètre cube de gaz de synthèse. Le gaz résiduel est alors pour la plus grande partie de l'acide carbonique, le cas échéant des éléments inertes existants et en outre de la gazoline qui s'est formée et des hydrocarbures gazeux. Il se forme encore de la paraffine solide et quelques grammes d'eau par mètre cube de gaz. Si on désire maintenir l'opération en marche pendant des périodes prolongées, il est nécessaire pour obtenir un rendement constant, d'augmenter peu à peu la température à laquelle on opère, d'environ 2 à 3°C par semaine. Du point 2 au point 3 on dispose d'un intervalle de près de 60°C. Si on désire obtenir un rendement qui n'est pas le plus avantageux, c'est-à-dire une transformation de l'oxyde de carbone qui ne soit pas absolument complète, on peut faire croître la température pendant quelque temps

429337

encore jusqu'à 305 à 310°C environ. Sous une pression de 30 atmosphères, la limite inférieure de température la plus avantageuse, en employant le catalyseur décrit ci-dessus et le mélange de gaz indiqué est voisine de 250 à 255°C (point 6 de la figure). Jusqu'au point 2 on dispose d'une marge de 47°C environ ou d'à peu près 5 mois de marche.

Le fait que les droites a et b ou a' et b' se rapprochent lorsque la pression augmente, montre que dans ce cas les périodes de marche possibles deviennent de plus en plus courtes, puisque l'accroissement nécessaire de la température avec le temps reste constant pour les différentes pressions.

La figure montre que les pressions supérieures à 100 atmosphères ne peuvent plus être envisagées pour l'application du procédé et qu'au-dessus de 50 atmosphères, l'opération devient rapidement de moins en moins économique. Enfin, on voit d'après la figure, qu'on ne peut pas obtenir de rendements économiques à la pression atmosphérique ou sous une pression légèrement supérieure. Les conditions les plus avantageuses sont comprises entre 5 et 50 atmosphères.

Ainsi qu'il a été dit ci-dessus, le point particulièrement important en ce qui concerne le procédé de l'invention est le suivant : pour obtenir des rendements élevés dans les conditions de marche indiquées, il est important au bout d'une courte période de mise en train, de faire subir un traitement préalable au catalyseur préparé par précipitation ou par décomposition sous une pression inférieure à la pression de marche ultérieure par un gaz contenant de l'oxyde de carbone. Si le traitement préliminaire s'effectue sous une pression d'une atmosphère, par exemple à 250°C il dure environ 5 heures. Si, après ce traitement préliminaire, on fait agir

la pression, par exemple 15 atmosphères, on obtient directement le rendement maximum en hydrocarbures cherchés. Tandis que si on commence l'opération sous une pression de 15 atmosphères sans traitement préliminaire, on ne peut obtenir le rendement maximum même au bout de plusieurs semaines.

Enfin il convient de faire remarquer que pour obtenir de bons rendements en hydrocarbures supérieurs, il est avantageux d'augmenter la durée de séjour des gaz dans la zone de contact à peu près proportionnellement à la pression de marche, c'est-à-dire, maintenir le contact du gaz deux fois plus longtemps sous une pression de 20 atmosphères que sous 10 atmosphères.

Si on désire enlever par refroidissement par l'eau la chaleur de réaction dégagée par la transformation, il est avantageux dans certains cas d'opérer sous une pression égale à la pression existant dans la chambre d'eau, c'est-à-dire par exemple pour une température de 260°C à 50 atmosphères, etc, car dans ce cas les chambres de contact ne sont soumises aux efforts de compression ni de l'extérieur, ni de l'intérieur.

Exemples de réalisation.

1). On dissout dans l'eau du bichlorure de fer et du bichlorure de cuivre (fer/cuivre = 4/1) et on les précipite à chaud par la proportion théorique de carbonate de sodium (qui peut aussi être remplacé par le carbonate de potassium).

On sépare le catalyseur de contact par filtrage, on le lave jusqu'à ce qu'il soit pratiquement exempt d'alcali, on l'imprègne avec 1/8 % de carbonate de potassium (rapporté au fer), on sèche à 110°C, on broye en grains ou on le comprime, ou on le place sur des supports dans la chambre de

réaction, par exemple un tube supportant la pression. Puis pour former le catalyseur de contact, on fait passer sur lui à 240°C, par exemple, à la pression atmosphérique un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène en proportions de 1 pour 2. La contraction due aux transformations augmente lentement pendant trois jours jusqu'à 30 %. On fait alors agir la pression et on opère par exemple sous 15 atmosphères à 260°C, avec un mélange de gaz, contenant l'oxyde de carbone et l'hydrogène dans le rapport de 3 pour 2, en faisant passer 4 litres de gaz pour 10 gr. de fer par heure (rapportés à la pression atmosphérique). La contraction augmente jusqu'à 50 %. Le rendement en hydrocarbures atteint 130 à 150 gr par mètre cube de gaz, 80 à 90 gr. consistent en hydrocarbures solides et liquides, qui s'écoulent du catalyseur de contact dans un réservoir collecteur à l'épreuve de la pression, chauffé; 50 gr. environ par mètre cube consistent en essence volatile, entraînée à l'état de vapeur avec le gaz qui s'échappe et qu'on peut recueillir au moyen de charbon actif ou de toute autre manière, tandis que le reste des hydrocarbures formés consiste en gasoline. L'activité du catalyseur de contact reste constante pendant plusieurs mois, si on augmente peu à peu la température à laquelle on opère, par exemple de 5° en 4 semaines.

2). On précipite le fer de préférence en agitant, dans une solution chauffée à ébullition de nitrate de fer (contenant par exemple 50 gr. de fer par litre) en y faisant arriver un fort courant d'ammoniac. On sépare le précipité de fer par filtrage, on enlève par lavage la plus grande partie du nitrate d'ammoniaque (dont les dernières fractions s'éliminent d'elles-mêmes par chauffage ultérieur). Puis on imprègne le catalyseur lavé avec 1/4 % de carbonate de po-

429337

tassium (rapporté au fer), on sèche à 110°C, on broye en grains ou on comprime, et on remplit la chambre de catalyse. Puis on traite d'abord à 250°C environ, à la pression atmosphérique par un courant de gaz, par exemple de 400 litres par heure et par kilogramme de fer, formé d'un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène (par exemple en proportions de 1 pour 2 à 3 pour 2) jusqu'à ce qu'en raison de la transformation de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, il se produise une contraction d'environ 30 %. Puis on fait agir la pression, par exemple de 15 atmosphères en employant un gaz de synthèse contenant l'oxyde de carbone et l'hydrogène en proportions de 3 pour 2. La contraction augmente jusqu'à 50 à 56 %. En faisant passer 400 litres de gaz par kilogramme de fer et par heure, on obtient 120 à 130 gr. par mètre cube d'hydrocarbures solides, liquides et volatils. Pour maintenir la contraction constante et par suite la valeur du rendement, on fait croître la température peu à peu. Le rendement reste alors constant pendant plusieurs mois.

3). Le catalyseur de contact est préparé par décomposition thermique (à une température atteignant environ 300°C) du nitrate de fer, alcalinisé par 1/4 % de carbonate de potassium (rapporté au fer). On charge ce catalyseur à l'état de grains ou sous forme comprimée, ou sur des supports inertes, dans une chambre de catalyse appropriée. Cette chambre doit être disposée de façon à permettre d'éliminer la chaleur de la réaction d'une manière complète et de maintenir constante la température. On commence par faire subir un traitement préliminaire au catalyseur par un gaz contenant de l'oxyde de carbone, par exemple le gaz de synthèse (3 CO pour 2 H²), à la pression atmosphérique, à une température de 240 à 250°C pendant 5 à 10 heures. Au bout de ce temps, la transformation

429837

de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène donne lieu à une contraction des gaz d'environ 30 %. Puis on fait agir une pression de 15 atmosphères par exemple à peu près à la même température et on fait passer environ 400 litres par heure et par kilogramme de fer présent dans le catalyseur, d'un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène en proportion de 3 pour 2. Aussitôt après que la pression a commencé à agir, la contraction augmente à 55 % environ. Le gaz résiduel contient environ 50 à 70 % d'acide carbonique, avec formation à peu près insignifiante d'eau. Si on fait croître la température de 2 à 3°C par semaine, on peut maintenir un rendement constant pendant un semestre. On obtient environ 110 gr. d'hydrocarbures liquides par mètre cube de gaz de synthèse. 75 % environ de ces hydrocarbures ont un point d'ébullition compris entre 30 et 180°C. La teneur en hydrocarbures non saturés augmente pendant la période de marche d'environ 40 à 70 %. L'essence ainsi obtenue est un carburant indétonant pour moteurs.

Outre les catalyseurs de contact au fer indiqués dans les exemples qui précèdent, on peut employer des catalyseurs comportant des additions, telles que par exemple des composés du manganèse, ou des agents de dilution, tels que par exemple, du Kieselgur ou du gel de silice.

L'emploi des catalyseurs au fer, au lieu des catalyseurs coûteux au nickel et au cobalt ne représente en soi qu'un avantage économique, mais on a réalisé un nouveau perfectionnement technique du fait qu'on a réussi, par l'application des particularités qui caractérisent le procédé

de l'invention à obtenir, au lieu des faibles rendements fournis jusqu'à présent par l'emploi des catalyseurs au fer et de beaucoup inférieurs à ceux que fournissaient les catalyseurs au cobalt, des rendements à peu près équivalents, pendant des périodes de marche particulièrement prolongées, atteignant au moins un semestre.

Les hydrocarbures liquides, qui se forment, se caractérisent par une proportion d'environ 80 % de produits à point d'ébullition inférieurs à 200°C et par des teneurs en oléfines, atteignant en moyenne 50 à 60 %, et qui non seulement augmentent le pouvoir antidétonant du carburant mais encore facilitent les autres traitements chimiques ultérieurs des produits (par exemple en vue de la préparation des huiles de graissage).

Outre les hydrocarbures liquides à bas points d'ébullition, il se forme encore des proportions appréciables de gazoline (jusqu'à 30 gr. par mètre cube), qui, en raison de leur teneur encore plus forte en oléfines sont également aptes à subir des traitements chimiques ultérieurs (essence de polymérisation, huiles de graissage, alcools, etc.)

RESUME

Procédé de préparation d'hydrocarbures aliphatiques supérieurs, solides, liquides et volatils en partant de gaz contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, en présence de catalyseurs au fer ou de catalyseurs mixtes au fer, procédé caractérisé par les points suivants ensemble ou séparément:

- 1) On fait passer du gaz à l'eau ou des mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène encore plus riches en

429337

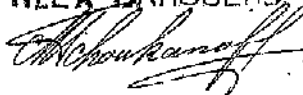
oxyde de carbone, sous une pression comprise entre 2 et 50 atmosphères et plus, à une température inférieure à 320°C, sur des catalyseurs au fer ou sur des catalyseurs mixtes au fer, que l'on prépare par précipitation dans des solutions de sels de fer ou par décomposition de composés du fer;

2) Avant d'employer le catalyseur au fer dans le procédé précité, on le traite au préalable par des gaz contenant de l'oxyde de carbone ou de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, à la pression ordinaire ou sous une pression plus élevée, mais cependant inférieure à la pression de marche ultérieure;

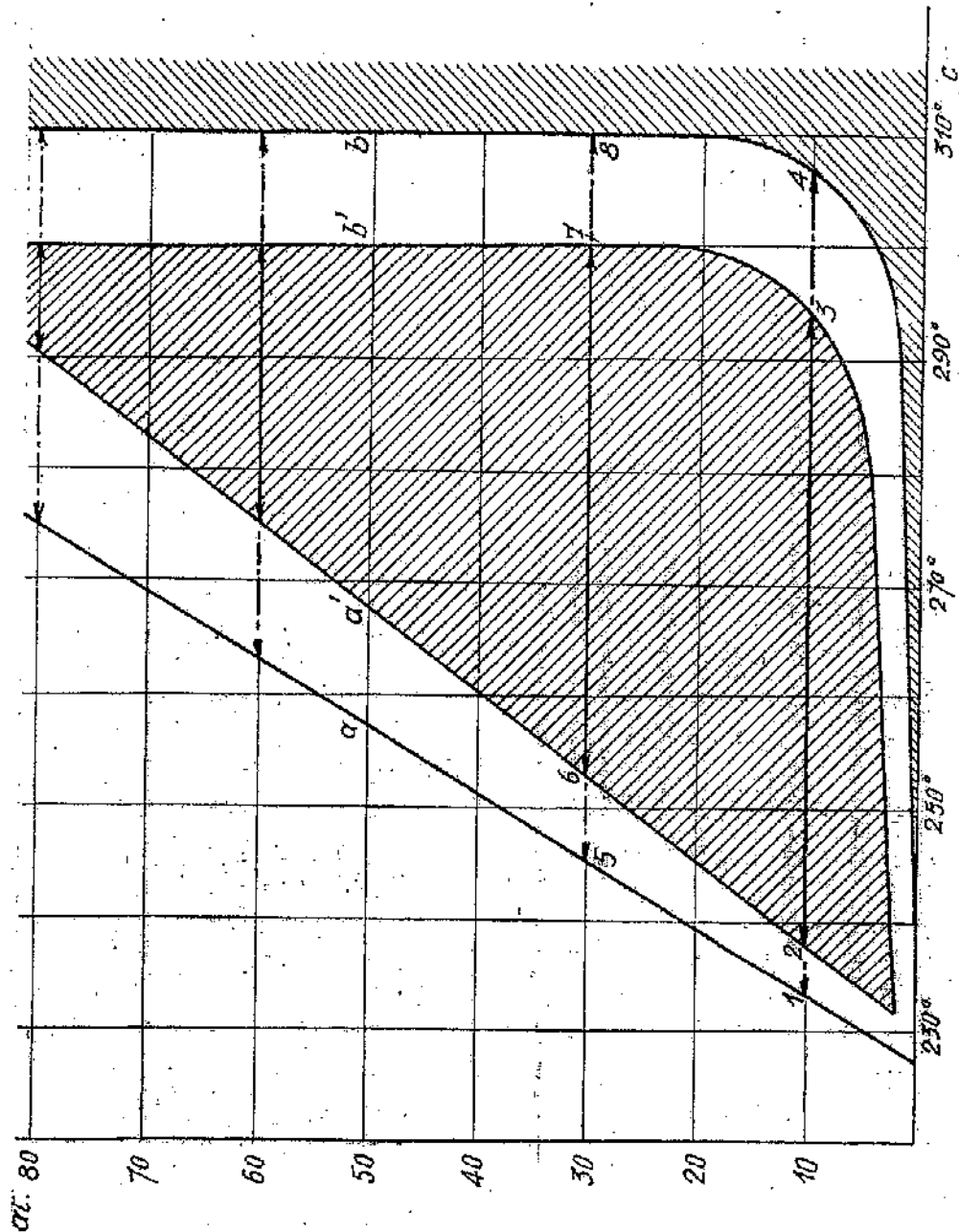
3) la durée de séjour des gaz dans la chambre de catalyse augmente à peu près proportionnellement à la pression de marche.

Bruxelles, le 23 juillet 1938.
P.Pon.: Sté dite : STUDIER-UND VER-
WERTUNGSGESELLSCHAFT m.b.H.

ALEX HANSENS



429337



Bruxelles, le 23 juillet 1938.
P. Fon.: Sté dite: STUDIEN-UND VER-
WERTUNGSGESELLSCHAFT m. b. H.

ALEX HANSENS
Alex Hansens