



BREVET D'INVENTION

Le Ministre des Affaires Économiques et des Classes Moyennes.

Vu la loi du 24 mai 1854,
Vu l'arrêté du 2 février 1941
Vu la Convention de l'Union pour la protection de la Propriété Industrielle
Vu le procès-verbal dressé le 12.2.1941 à 13 h 55

en Greffe du Gouvernement provincial du Brabant :

ARRÊTE

Article 1. — Il est décerné à N.V. Internationale Koolwaterstoffen
Synthese Maatschappij (International Hydrocarbons Synthesis Co.)
34, Rexamweg, à La Haye (Pays-Bas) rep. par
M. Kricheldorf, R. d. C. Plucker succrs, à Bruxelles
un brevet d'invention pour : Catalyseurs au fer à grande
efficacité pour la fabrication et hydrocarbures par
hydrogénation d'oxyde de carbone
faisant l'objet d'une première demande
de brevet qui elle a déclaré avoir été déposée
en Allemagne le 9 décembre 1939 au nom de
Ruhrchemie A.G. dont elle est la seule titulaire

Article 2. — Ce brevet lui est décerné 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 demeurera 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 21 Mars 1941.

Au nom du Ministre et par délégation :
Le Directeur Général du Commerce,

Capart

ROYAUME DE BELGIQUE

MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

BREVET d'invention n° 440411

DEMANDE DÉPOSÉE, le 28. 1. 1941

BREVET ACCORDÉ par arrêté ministériel du 31. III. 1941

M.

MÉMOIRE DESCRIPTIF

A Svr R 469

DÉPOSÉ A L'APPUI D'UNE DEMANDE

DE

BREVET D'INVENTION

FORMÉE PAR

La Société dite:

N.V. INTERNATIONALE KOOLWATERSTOFFEN SYNTHESE MAATSCHAPPIJ

(INTERNATIONAL HYDROCARBON SYNTHESIS COMPANY)

p o u r :

Catalyseurs au fer à grande efficacité pour la fabrication
d'hydrocarbures par hydrogénation d'oxyde de carbone.

Demande de brevet allemand du 9 Décembre 1939 en faveur de la
Société dite: RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Pour hydrogéner l'oxyde de carbone en vue de la
fabrication d'hydrocarbures il est connu d'activer les cata-
lyseurs au fer simples ou mixtes au moyen de composés de
calcium et d'oxygène. Jusqu'ici on n'ajoutait à cet effet que
de faibles quantités de composés de calcium et on fabriquait
essentiellement les mélanges de contact en mélangeant ensem-
ble ou en faisant fondre ensemble les constituants. L'oxyde
de calcium n'était ajouté jusqu'ici par exemple que dans une
proportion d'environ 0,5% (rapportés au Fe). Le cas échéant
on ajoutait aussi en même temps d'autres métaux ou leurs com-
posés, par exemple du cuivre. Quand dans la présente descrip-
tion on cite des pourcentages à propos de la composition de la

matière de contact, il s'agit toujours de pourcentages en poids.

La longévité des catalyseurs au fer ainsi activés au moyen de composés de calcium et d'oxygène était si faible qu'on ne pouvait guère les utiliser dans l'industrie. Or, contrairement à ce qui a été dit jusqu'ici dans la littérature technique sur les perspectives bornées de ces catalyseurs au fer, on a découvert, de manière surprenante, que ceux-ci acquièrent une efficacité particulièrement élevée et une grande longévité quand, au lieu de mélanger mécaniquement ou de faire fondre ensemble les différents constituants, on les récolte en les précipitant en commun de solutions salines appropriées et on choisit les rapports de quantités de manière que les catalyseurs au fer achevés contiennent au moins 5% de calcium (rapportés au Fe) sous forme de composés oxygénés. Il n'y a guère de limite supérieure pour l'addition de composés de calcium et d'oxygène, étant donné qu'on obtient encore au moyen de mélanges contenant des parties égales d'oxyde de fer et d'oxyde de calcium des catalyseurs qui donnent de bons résultats de synthèse.

Dans la préparation des nouveaux catalyseurs au fer et à l'oxyde de calcium on ne peut pas opérer la précipitation de toute manière voulue. Par exemple, il ne faut pas produire les catalyseurs conformes à l'invention en les précipitant au moyen d'un carbonate alcalin, comme cela peut se faire pour les catalyseurs usuels au cobalt. Avantageusement, on part plutôt des solutions de nitrate ou de chlorure correspondantes et on les précipite au moyen d'hydroxydes alcalins, notamment au moyen d'une solution de soude caustique. D'ordinaire la précipitation est opérée à chaud. On lave et on sèche le mélange d'hydroxydes métalliques pré-



cipité et on le soumet à un façonnage approprié. A cet effet on ne dépasse pas, en règle générale, une température de 350°C. On peut employer les catalyseurs sous la forme ainsi obtenue, et il se produit alors aux premiers temps de passage du gaz de synthèse une conversion du catalyseur à sa forme proprement active, ou bien on peut procéder d'abord à une réduction au moyen d'hydrogène. Au lieu d'hydrogène on peut aussi employer des gaz à teneur en hydrogène, notamment des gaz de synthèse riches en hydrogène.

Au cours de la fabrication des catalyseurs conformes à l'invention il est utile de les imprégner d'une solution d'hydroxyde alcalin après le lavage ou vers la fin du lavage. En outre, on a trouvé qu'il est avantageux d'ajouter au catalyseur de petites quantités de nickel, de cobalt ou de cuivre, ou de leurs composés réductibles, afin d'abréger la durée de la période d'amorçage pendant laquelle le catalyseur se convertit à sa forme proprement active. Suivant l'invention, ces additions sont de l'ordre de 1 à 8%, avantageusement 2 à 5%, calculés en métal et rapportés au fer.

La synthèse peut être exécutée aux températures usuelles comprises entre 150 et 400°C., notamment en-dessous de 300°C., et à la pression normale ou sous pression élevée. En dehors du gaz à l'eau on envisage comme gaz de synthèse des mélanges gazeux dont le rapport CO:H est d'environ 2:1 à 1:3. On obtient habituellement les meilleurs rendements avec un rapport CO:H de 1:1,2 à 1:1,5.

Les qualités surprenantes que les nouveaux catalyseurs au fer fabriqués et composés conformément à l'invention manifestent tant pendant la synthèse sans pression effective que pendant la synthèse opérée à des pressions moyennes, ressortent des exemples ci-après.

Pour que ces résultats notablement améliorés puissent être appréciés à leur juste valeur, on citera d'abord deux essais de synthèse qui furent exécutés respectivement avec un catalyseur au fer usuel et avec un catalyseur au fer précipité, mais non activé.

Fischer et Tropsch décrivent dans l'ouvrage "Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle", vol.10 (1932), à la page 389, un catalyseur contenant de l'oxyde de fer et de l'oxyde de cuivre, savoir une partie de Cu pour quatre parties de Fe, et qui était activé au moyen de 0,5% de Ca CO_3 . Pour préparer le catalyseur, le carbonate de calcium employé fut mélangé sec aux oxydes métalliques mentionnés. Le catalyseur lui-même fut utilisé à l'état pulvérulent, sous la pression normale, pour la conversion du gaz à l'eau. La contraction maximum produite après 21 heures de service fut de 10% et la contraction après 70 heures de service fut de 6%. Après 996 heures de service le catalyseur devint absolument inactif. Le rendement en huile fut d'environ 0,64 gramme par mètre cube normal de gaz de synthèse.

La Demanderesse a trouvé que ce catalyseur au fer, travaillant très mal, est notablement dépassé par un catalyseur sans aucune addition de matières activantes, qui fut précipité d'une solution de nitrate à l'aide d'un hydroxyde alcalin. Au cours de la conversion sans pression effective du gaz à l'eau, opérée à une température de 245°C ., ce catalyseur atteint après 534 heures de service une contraction maximum de 17% qui après 726 heures de service tomba à 5%. Le rendement en huile fut de 21 centimètres cubes par mètre cube ^{normal} de gaz de synthèse.

A la différence de ces catalyseurs d'hydrogénation de l'oxyde de carbone, on peut obtenir les résultats suivants à l'aide de catalyseurs préparés conformément à la

présente invention, qui non seulement contiennent des quantités suffisantes de composés de calcium et d'oxygène, mais encore sont fabriqués par précipitation au moyen d'hydroxyde alcalin.

EXEMPLE D'EXECUTION 1.

On prend un catalyseur contenant du fer et du calcium, savoir 10 parties de Ca pour 100 parties de Fe, et fabriqué par précipitation au moyen d'hydroxyde alcalin à partir de solutions salines correspondantes, et on l'emploie à la pression atmosphérique normale et à 245°C. pour convertir du gaz à l'eau. Pour un débit de gaz de 4 litres à l'heure et pour un volume de matière de contact de 40 centimètres cubes, ce catalyseur atteint une contraction maximum de 35% en volume et un rendement maximum de 42 centimètres cubes d'huile par mètre cube de gaz à l'eau. Après 796 heures de service la contraction est encore de 31% en volume et après 1468 heures de service elle ne tombe qu'à 26 % en volume.

EXEMPLE D'EXECUTION 2.

On prend un catalyseur au fer mixte, précité d'une solution de nitrate à chaud au moyen de solution de soude caustique et contenant 30 parties de Ca pour 70 parties de Fe, et on l'emploie pour l'hydrogénation de l'oxyde de carbone dans les conditions citées à l'exemple 1. Il atteint une contraction maximum de 35% et un rendement maximum en huile qui est de 28 centimètres cubes par mètre cube de gaz à l'eau. Après 804 heures de service on constate encore une contraction de 20%.

EXEMPLE D'EXECUTION 3.

Dans les mêmes conditions de service que celles citées à l'exemple 1, on emploie pour la conversion du gaz à l'eau un catalyseur contenant 50 parties de Ca pour 50 parties de Fe. Les chiffres maxima atteints sont 31% en volume de contraction et 35 centimètres cubes d'huile par mètre cube de gaz à l'eau.

Après 852 heures de service on observe encore une contraction de 21% en volume.

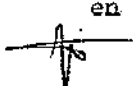
EXEMPLE D'EXECUTION 4.

Comme précédemment, à la pression normale et dans les conditions précitées, on emploie pour la conversion du gaz à l'eau un catalyseur précipité contenant 25 parties de Ca et 25 parties de Mn pour 100 parties de Fe. Au cours de la synthèse on atteint une contraction maximum de 30% en volume et un rendement en huile allant jusque 45 centimètres cubes par mètre cube de gaz à l'eau. Après 898 heures de service la contraction est encore de 23%.

EXEMPLE D'EXECUTION 5.

Alors que les indications ci-dessus ont pour objet exclusivement la synthèse à la pression normale, les exemples d'exécution suivants montrent l'effet des catalyseurs au fer activés, fabriqués conformément à l'invention, dans le cadre de la synthèse sous pression.

On emploie un catalyseur préparé par précipitation de la manière décrite ci-dessus, qui est constitué par un mélange contenant 10 parties de Ca pour 90 parties de Fe. On met ce catalyseur en service à 270°C. à l'aide de gaz à l'eau sans employer de pression effective et, quand une contraction de 25% est atteinte, on le met à une pression de synthèse de 10 atmosphères. Comme matière de départ on emploie un gaz à l'eau qu'on fait passer sur la matière de contact sans le faire circuler en circuit fermé. On récolte par mètre cube de gaz utile 80 à 100 grammes de produits de synthèse, y compris les "gazols" engendrés. La quantité de gazols est d'environ 20 à 50% en poids du produit de la synthèse. Les produits de synthèse liquides contiennent 50% en poids de benzine (essence), 20% en poids d'huile pour moteurs Diesel et 30% en poids de paraffine.



On peut aussi mettre le catalyseur en service en employant au lieu de gaz à l'eau un gaz plus riche en hydrogène, par exemple du gaz de synthèse de 1:2. Enfin, au lieu de mettre les catalyseurs en service à la pression ordinaire, on peut les soumettre d'abord à une réduction partielle, sous la forme du composé tel qu'obtenu par précipitation au moyen d'hydroxyde de sodium, en les traitant au moyen de gaz à l'eau à une température de 200 à 300°C., puis aussitôt les mettre en service à pression élevée.

EXEMPLE D'EXECUTION 6.

On prend un catalyseur fabriqué conformément à l'invention, qui contient 33 parties de Ca pour 100 parties de Fe, et on le met en service à 236°C. au moyen de gaz à l'eau sans employer de pression effective, puis après qu'il a atteint une contraction de 30%, on le met en service à une pression de synthèse de 20 atmosphères. Les gaz non convertis sont recirculés en circuit fermé dans la proportion de 2,5:1 par rapport au gaz frais. On arrive à obtenir une contraction de 60 à 65% et une conversion d'oxyde de carbone de 75 à 80%. Le rendement est de 130 grammes de produits de synthèse par mètre cube de gaz utile. Les hydrocarbures liquides obtenus contiennent 60% en poids de benzine (essence), 20% en poids d'huile pour moteurs Diesel et 20% en poids de paraffine.

EXEMPLE D'EXECUTION 7.

On prend un catalyseur précipité contenant 50 parties de Ca pour 50 parties de Fe, on le met en service à 270°C. au moyen de gaz à l'eau sans employer de pression effective et on le soumet à une pression de synthèse de 10 atmosphères après qu'il a atteint une contraction de 25%. On fait passer sur le catalyseur le gaz de synthèse conjointement avec du gaz recirculé, dans le rapport de 1:8 à 1:9. Le rendement obtenu en produits de synthèse est de 130 grammes par mètre cube de gaz

4

utile. Les produits liquides contiennent plus de 70% en poids d'une benzine (essence) de valeur, qui à son tour se compose à concurrence d'environ 70% en poids d'hydrocarbures oléfiniques et qui possède un indice d'octane 69 (CFR). Par une addition de plomb tétraéthyle on peut atteindre un indice d'octane 81.

Des produits de synthèse obtenus au total, environ la moitié se compose de gazol d'une teneur en propylène de 20 à 30% en poids.

EXEMPLE D'EXECUTION 8.

Par précipitation de solutions appropriées au moyen d'hydroxyde alcalin on produit un catalyseur contenant 33 parties de Ca et 5 parties de Cu pour 100 parties de Fe. On le met en service à l'aide de gaz à l'eau à 245°C. sans pression effective et on le met à une pression de synthèse de 20 atmosphères après qu'il a atteint une contraction de 32%. Le gaz de synthèse est employé sans recirculation. Déjà après une durée de 200 heures on obtient des produits liquides qui se composent pour la moitié en chiffres ronds, savoir à concurrence de 49,6% en poids, d'hydrocarbures paraffiniques bouillant au-dessus de 320°C.

Il ressort des chiffres des exemples d'exécution cités que les nouveaux catalyseurs au fer conviennent excellemment tant pour la fabrication de benzines (essences) de valeur (cf. exemple 7) que pour une récupération poussée de paraffines à température de fusion élevée. Sous ce rapport ils représentent un nouveau développement de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone, extrêmement intéressant aux points de vue technique et économique et tout à fait surprenant, qui jusqu'ici n'était guère considéré comme possible, même approximativement.



EXEMPLE DE FABRICATION DU CATALYSEUR.

En raison de l'importance que la préparation présente pour l'efficacité des nouveaux catalyseurs au fer, on citera l'exemple détaillé suivant des conditions de fabrication employées, bien que l'invention ne soit point limitée à cet exemple.

On dissout dans 600 grammes de H_2O 25 grammes de Fe à l'état de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ et 10 grammes de Ca à l'état de $Ca(NO_3)_2$ et on les chauffe à l'ébullition. Dans la solution bouillante on introduit à chaud (à au moins $50^\circ C.$) 425 centimètres cubes de solution de soude caustique à 40% (poids spécifique 1,438). Après une courte agitation on filtre le précipité et on le lave deux fois sur le filtre, chaque fois avec 350 centimètres cubes d'eau chaude (à $80-90^\circ C.$), jusqu'à ce que la teneur en NO_3 tombe en-dessous de 1,5%. On sèche le mélange d'oxydes métalliques lavé et on le façonne de manière appropriée.

DONNEES SUR LES ADDITIONS ET LES SUPPORTS.a) Additions de Ni, Co ou Cu

Pour abréger le temps requis pour l'activation du catalyseur, on peut, comme on l'a déjà mentionné, additionner les masses catalytiques, à raison d'environ 1 à 8% en poids, de préférence 2 à 5% en poids, de Ni, Co ou Cu. La mise en train plus rapide des catalyseurs non réduits, provoquée par ces additions, ressort des données numériques suivantes (synthèse sans pression effective, gaz à l'eau, $245^\circ C.$):

Catalyseur: 100 Fe, 33 Ca, pas d'addition.
20% de contraction après environ 112 heures de service.

Catalyseur: 100 Fe, 33 Ca, 5 Ni
20% de contraction après environ 68 heures de service.

Catalyseur: 100 Fe, 33 Ca, 5 Cu
20% de contraction après environ 16 heures de service.



Il faut observer à ce propos qu'avec une addition de Ni il se forme des paraffines bouillant à température peu élevée, mais d'une couleur absolument blanche, tandis qu'avec une addition de Cu on obtient des paraffines bouillant à température plus élevée, mais légèrement colorées en jaune.

b) Imprégnation au moyen d'hydroxyde alcalin.

En imprégnant ultérieurement de solution d'hydroxyde alcalin les catalyseurs précipités et lavés on obtient une activité notablement meilleure, ainsi que le montre l'exemple comparatif suivant.

On met en service respectivement avec et sans imprégnation au moyen d'alcali deux catalyseurs contenant 33 parties de Ca pour 100 parties de Fe. Une contraction de 22% n'est atteinte qu'après 398 heures de service avec la matière non imprégnée et est atteinte déjà après 206 heures de service avec la matière de contact imprégnée.

Pour procéder à l'imprégnation au moyen d'hydroxyde alcalin on peut d'abord laver complètement la masse précipitée et l'imprégner ensuite de la solution alcaline. Toutefois, pour gagner du temps et économiser l'eau de lavage, on peut exécuter la dernière partie, par exemple la seconde moitié, du lavage nécessaire, non pas à l'eau, mais au moyen d'une solution de soude ou de potasse caustique diluée, par exemple au moyen de solutions $\frac{n}{20}$.

c) Supports

Les catalyseurs au fer fabriqués conformément à l'invention peuvent être employés sur tous supports voulus, par exemple sur du Kieselguhr, de la poudre de diatomées, du Ca O ou Mg O en poudre fine de la pierre ponce, de la poudre d'argile, etc. On réduit d'abord ces catalyseurs au moyen d'hydrogène, par exemple à 245°C., à l'allure horai-

re de 10 litres de H_2 par 40 centimètres cubes de catalyseur, pendant une durée de 30 heures. Au cours de la synthèse sans pression effective on obtient par exemple en 150 heures de service les résultats suivants.

Avec un catalyseur d'hydrogénation contenant environ 40 parties de Kieselguhr pour 100 parties de Fe, 30 parties de Ca et 2 parties de Cu on réalise une contraction de 33% et un rendement en huile de 37 centimètres cubes par mètre cube de gaz à l'eau.

FILTRATION AISEE AU COURS DE LA FABRICATION DU CATALYSEUR.

On sait que les précipités d'hydroxydes de métaux lourds se prêtent mal à la filtration et au lavage. Or la Demanderesse a trouvé que tous les précipités de fer contenant conformément à l'invention des quantités suffisantes de calcium se laissent filtrer et laver notablement plus vite que les précipités exempts de calcium, sans ou avec d'autres additions activantes. Ces différences se manifestent déjà pour de petites prises au laboratoire, mais elles apparaissent de manière particulièrement nette lors du traitement de quantités industrielles, dans lesquelles certains précipités de fer se sont montrés à peine filtrables.

REVEN DICATIONS

1.- Procédé pour fabriquer des hydrocarbures par hydrogénation d'oxyde de carbone en présence de catalyseurs au fer, caractérisé en ce que les catalyseurs contiennent au moins 5%, rapportés au fer, de calcium sous forme de composés oxygénés, et on les prépare en les précipitant de mélanges de solutions de sels de fer et de solutions de sels de calcium au moyen d'hydroxydes alcalins.

2.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que les catalyseurs sont précipités sur des supports en grains



fins appropriés, notamment sur du Kieselguhr, de l'oxyde de calcium, de l'oxyde de magnésium ou de la terre de diatomées, la substance de support employée étant amenée dans les solutions à traiter, avant, pendant ou après la précipitation.

3.- Procédé suivant les revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'on imprègne de solutions d'hydroxyde alcalin les précipités de métal humides produits pour la fabrication du catalyseur et lavés entièrement ou partiellement.

4.- Procédé suivant les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les catalyseurs contiennent de faibles quantités, avantageusement 2 à 5% en poids, rapportés au fer, de nickel, cobalt ou cuivre ou de mélanges de ces métaux.

5.- Hydrocarbures produits par le procédé spécifié aux revendications 1 à 4.

6.- Catalyseurs au fer à grande efficacité pour l'hydrogénation de l'oxyde de carbone en vue de la fabrication d'hydrocarbures, caractérisés en ce qu'ils contiennent au moins 5% de calcium sous forme de composés oxygénés et sont précipités de mélanges de solutions de sels de fer et de solutions de sels de calcium au moyen d'hydroxydes alcalins.

7.- Procédé pour fabriquer des hydrocarbures par hydrogénation d'oxyde de carbone en présence de catalyseurs au fer, en substance comme c'est décrit aux exemples cités.

8.- Catalyseurs au fer, en substance tels que décrits aux exemples cités.

Bruxelles, le 23 Janvier 1941

P.pon.de la Soc.dite: N.V. INTERNATIONALE KOOLWATERSTOFFEN
SYNTHES MAATSCHAPPIJ (INTERNATIONAL HYDROCARBON SYNTHESIS CO)

OFFICE KIRKPATRICK
H. & C. PLUCKER Succrs.

