



BREVET D'INVENTION

Le Ministre des Affaires Économiques et des Classes Moyennes.

Vu la loi du 23 mai 1854 ;

Vu le procès-verbal dressé le *4 mars* 1941 à 14 h.

au Greffe du Gouvernement provincial du Brabant ;

ARRÊTE

Article 1. — Il est décerné à *M^r G. Elion, (sujet esthonien)*

130 rue Royale, Sainte Marie, à Bruxelles,

repr. par M^r F. Michaux, à Bruxelles,

un brevet d'invention pour : *Procédé de préparation par synthèse*
des hydrocarbures, en particulier ceux correspondant
à l'essence.

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 *22 avril* 1941.

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

G.

Capat

ROYAUME DE BELGIQUE

MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

BREVET d'invention n° 440751

DEMANDE DÉPOSÉE, le 4 III 1941

BREVET ACCORDÉ par arrêté ministériel du 30 IV. 1941

BREVET D'INVENTION

Monsieur John ELIAN, nationalité Esthonienne,
30, rue Royale Sainte Marie à Bruxelles, Belgique.

PROCÉDE DE PRÉPARATION PAR SYNTHÈSE DES HYDROCARBURES, EN
PARTICULIER CEUX CORRESPONDANT À L'ESSENCE.

On sait que le mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène, connu sous le nom de gaz à l'eau, passé à pression atmosphérique à pression élevée et à température élevée sur un catalyseur approprié, se transforme en hydrocarbures. On a obtenu par ce procédé toute la gamme des hydrocarbures - du méthane jusqu'aux paraffines solides - en passant par les fractions qui correspondent à l'essence, le gaz-oil etc. En choisissant convenablement le catalyseur, la température et la pression, on est arrivé à favoriser la formation des hydrocarbures appartenant à une fraction déterminée, par exemple celle de l'essence, en réduisant concurremment la quantité des hydrocarbures appartenant aux autres fractions.

Pour cette synthèse on utilise comme catalyseurs des métaux

tels que le fer, le nickel et le cobalt, qui présentent la propriété de former ces carbures. En outre on a constaté que le rendement était meilleur lorsque ces métaux sont mélangés avec des petites quantités de métaux de poids atomique plus élevé, tel que le cuivre, et des oxydes des métaux alcalins, comme par exemple l'oxyde d'aluminium ou l'oxyde de thorium. On sait également que pour obtenir un bon rendement de synthèse, les métaux entrant dans la composition des catalyseurs doivent être purs, et pour cette raison on les extrait de leurs oxydes ou de leurs carbonates, ou bien encore d'autres composés; on les obtient par l'électrolyse ou en passant par la voie du carbonyle.

Comme l'ont indiqué Fischer & Tropsch, auteurs du procédé de synthèse généralement défini ci-dessus d'une part, et Shatwell & Crazfort, ainsi que d'autres, d'autre part, il se forme au cours du processus des carbures des métaux de base (Fe, Ni, Co, etc) des catalyseurs employés, ces carbures intervenant du reste efficacement dans les réactions qui s'exécutent.

Toutefois, alors que le rendement théorique de synthèse est de 190 grs. environ d'hydrocarbures par m³ de gaz à l'eau mis en oeuvre, on n'est pas arrivé jusqu'à présent à obtenir industriellement plus de 110 grammes, et exceptionnellement 130-140 grammes d'hydrocarbures par m³ de gaz à l'eau.

Il résulte des recherches et expériences du demandeur, que ce rendement relativement peu élevé provient du fait que l'on part généralement de catalyseurs formés à partir des métaux-bases mêmes, en laissant leurs catalyseurs se former "au hasard" au cours du processus; on d'autres termes on n'aurait pas jusqu'à présent attaché une importance suffisante au rôle joué par ces carbures dans les réactions.

Effectivement, le demandeur a constaté que l'on pouvait accroître sensiblement le rendement de la synthèse si, au lieu de laisser "au hasard" la formation des carbures des métaux-bases de l'action catalytique, on utilise des catalyseurs formés à l'aide des carbures des dits métaux et en particulier leurs

carbures supérieurs.

Conformément, l'invention consiste, principalement, pour réaliser la synthèse d'hydrocarbures, en particulier de ceux correspondant à l'essence, à partir de gaz à l'eau et d'hydrogène, à mettre en oeuvre, dès le début du processus, des catalyseurs essentiellement composés des carbures, notamment supérieurs, des métaux-bases de l'action catalytique, tels le fer, le nickel et le cobalt.

Pour préparer les carbures, notamment supérieurs des métaux-bases de l'action catalytique, on peut avoir recours à tout procédé connu, mais on les obtient de préférence comme suit, ou d'une façon analogue.

On part du métal pur, dans un état de très grande division, et par exemple extrait par voie chimique d'un composé approprié, de préférence par la voie du carbonyle, et on lui fait absorber du carbone en le soumettant à chaud à l'action de corps ou substances capables d'en céder. L'opération est conduite de manière à éviter le frittage des grains et la décomposition des carbures formés.

A cet effet, la température de chauffage est relativement modérée, tandis que l'on entretient un état de mouvement permanent. La carburation terminée, on refroidit la poudre de carbure, de préférence dans une atmosphère de gaz inerte ou en présence de corps ou substances carbonées.

On pourra par exemple opérer comme suit:

La poudre du métal-base choisi est placée dans un tube en acier, en matière céramique, ou en quartz, qui est chauffé, de préférence électriquement, par exemple par introduction dans un four électrique. Le tube est alors porté à une température de l'ordre de 250-450°C suivant le métal à carburer tandis que d'une part on fait passer dans le tube un gaz qui par décomposition est capable de céder du carbone, notamment de l'oxyde de carbone, du méthane, du gaz d'éclairage, des vapeurs d'essence ou d'éthers, seuls ou en mélange, l'absorption étant contrôlée soit par la contraction de volume du gaz ayant traversé le tube, soit par son analyse chimique, et d'autre part on maintient le tube en mouve-

— 3 —

ment, par exemple en le faisant tourner lentement sur lui-même, en lui imprimant des secousses etc.

Au lieu d'utiliser un agent de carburation gazeux, la poudre métallique peut également être mélangée à des ciments solides, tel du charbon d'os, ou autre, le tube ou creuset contenant le mélange et hermétiquement fermé, étant soumis au chauffage pendant le temps voulu, facilement déterminable par des essais.

Après carburation, le contenu du tube est rapidement refroidi en dessous de la température à laquelle les carbures formés sont susceptibles de se décomposer, et de préférence ce refroidissement est obtenu au moyen d'un fluide gazeux, composé soit d'un ou de gaz inertes, tel l'azote, ou neutres, tel l'hélium, soit d'un ou de gaz carburants, comme ceux employés pour la carburation, ou encore à l'aide d'hydrocarbures liquides, comme l'essence ou le benzol, la température de l'agent de refroidissement étant propre à ramener rapidement le contenu du tube ou du creuset à une température très basse. De bons résultats ont été obtenus en utilisant des températures inférieures à zéro degré, notamment inférieures à -120°C .

On évite ainsi la décomposition des carbures formés, ainsi que la formation de carbures pyrophores.

La poudre des carbures des métaux-bases ainsi obtenue est alors broyée ou concassée par des moyens connus, notamment dans un broyeur à boulets, mortiers etc. et tamisée. Les grains d'un même ordre de grandeur sont ensuite mélangés avec des quantités appropriées de poudre de cuivre et d'oxydes de métaux alcalins selon le processus connu, et agglomérés sous pression tout en chauffant modérément, un excès de chauffage pouvant entraîner la décomposition des carbures.

On forme ainsi des pastilles, des anneaux, ou des corps d'autres formes, dont on remplit les appareils de catalyse, notamment des tubes, à refroidissement par eau, à la manière connue.

Au lieu de pastilles, anneaux etc, on peut également confectionner des plaques ou éléments de plaques analogues aux

2

440551

plaques filtrantes que l'on fait traverser par le courant gazeux de synthèse.

Au lieu de carburer séparément la poudre de métal base, celle-ci peut être tout d'abord mélangée à la poudre de cuivre et d'oxyde de métaux alcalins, le mélange étant alors soumis à l'opération de carburation. On procède ensuite à la confection des pastilles, anneaux, plaques etc, mais on a constaté toutefois que l'efficacité des corps de contact obtenus par ce moyen était moindre que lorsque le métal-base était carburé séparément et ensuite mélangé aux corps d'addition.

Ainsi que connu, après quelque temps de fonctionnement, les corps de contact se chargent de paraffines solides, dont on les débarrasse à l'aide de vapeur surchauffée, après quoi ils sont soumis à nouveau à une opération de carburation pour régénérer les carbures du métal-base, à la manière décrite plus haut.

Grâce à l'emploi de carbures, en particulier supérieurs, préformés, dès le début de l'opération de synthèse, le rendement de celle-ci est notablement augmenté. C'est ainsi qu'à l'aide d'un catalyseur à base de carbures de fer, le rendement en hydrocarbures obtenu a été de 155 grs par m3 de gaz à l'eau.

Comme il va de soi, et comme on l'a déjà laissé entendre, il est bien entendu que les explications ci-dessus ne sont pas limitatives, et que l'on pourrait introduire des modifications dans le processus de synthèse ainsi que dans la confection des catalyseurs, sans pour cela sortir des limites de l'invention.

REVENDICATIONS

Résumé = rev.
1+3+5+7

I.- Le procédé de synthèse d'hydrocarbures, en particulier de ceux correspondant à l'essence, à partir de gaz à l'eau et d'hydrogène, caractérisé par la mise en oeuvre, dès le début du processus, de catalyseurs essentiellement composés de carbures, notamment supérieurs, des métaux-bases -- tels le fer, le nickel, et le cobalt -- de l'action catalytique.

3

2.- Un mode de réalisation du procédé selon la revendication 1, dans lequel le catalyseur de synthèse comprend, en même temps que des carbures d'un métal-base, des additions connues tels que du cuivre et des oxydes de métaux alcalins.

3.- Un mode de réalisation selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le catalyseur est employé sous forme de corps de dimensions finies et de formes appropriées, à surface développée, comme des pastilles, anneaux, tablettes etc.

4.- Un mode de réalisation selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la formation des carbures, notamment supérieurs, du métal-base, est obtenue en soumettant ce métal-base, sous forme très divisée, à une opération de carburation, en présence de corps ou substances, notamment gazeux, capables de céder du carbone.

5.- Un mode de réalisation selon la revendication 4, dans lequel le ciment est constitué par de l'oxyde de carbone, du méthane, du gaz d'acétylène, des vapeurs d'essence ou d'éthers, seuls ou en mélange, ou encore par du charbon d'os ou autre ciment solide.

6.- Un mode de réalisation selon la revendication 4 ou 5, dans lequel la carburation est exécutée à des températures comprises entre 250 et 450° C.

7.- Un mode de réalisation selon l'une des revendications 4 à 6, dans lequel le produit de la carburation est rapidement refroidi depuis la température de carburation jusqu'à une température inférieure à celle de décomposition des carbures formés, notamment en dessous de - 190° C.

8.- Un mode de réalisation selon la revendication 7, dans lequel le refroidissement est assuré par un fluide inerte, neutre ou carburant, notamment par un gaz tel que l'azote ou l'hélium, ou un liquide tel que l'essence ou le benzol.

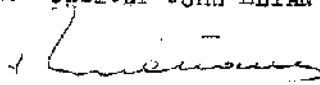
9.- Une variante du mode de réalisation selon l'une des revendications 4 à 8, dans laquelle le métal-base est soumis à l'opération de carburation en présence de ses additions, cuivre et oxydes alcalins.

3

10.- Un procédé de synthèse d'hydrocarbures, en particulier de ceux correspondant à l'essence, à partir de gaz à l'eau et d'hydrogène, en substance comme décrit.

11.- La préparation de catalyseurs pour la synthèse d'hydrocarbures à partir de gaz à l'eau et d'hydrogène, en substance comme décrit.

Bruxelles, le 4 mars 1941
P.Pon de Monsieur John ELIAN

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'J. Elian', written over the typed name 'John ELIAN'.