

MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

Direction Générale du Commerce

Direction de la Propriété Industrielle

No 445.023

ROYAUME DE BELGIQUE



BREVET D'INVENTION

Le Ministre des Affaires Économiques

Vu la loi du 24 mai 1854 ;

Au décret du 15 décembre 1941 ;

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

Vu le procès-verbal dressé le 31 mars 1946 à 11 h 15

au Greffe du Gouvernement provincial de Brabant, Liège ;

ARRÊTE

Article 1. — Il est délivré à Metalgesellschaft (GmbH) - Gesellschaft,
45, Dachsenheimer Platz, à Frankfurt/Main (Allemagne),
rep. par M. L. Louquene, Notaire, à Liège,
un brevet d'invention pour : Procédé de préparation de
mélanges de carbures d'hydrogène et analogues,

faisant l'objet d'une première demande de brevet qu'elle a déclaré avoir déposée
en Allemagne le 17 décembre 1940.

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 30 avril 1946.

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

g *E. Capart*

445023

ROYAUME DE BELGIQUE

MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

BREVET d'invention n° 445023

DEMANDE DÉPOSÉE le 31 III. 1942

BREVET ACCORDÉ par arrêté ministériel du 30 IV. 1942

Mémoire descriptif à l'appui de la demande de brevet pour:

"PROCÉDE DE PRÉPARATION DE MÉLANGES DE CARBURES D'HYDROGÈNE
ET ANALOGUES".



formée par

METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT à Francfort S/M.

Faisant l'objet d'une demande de brevet déposée en ALLEMAGNE le
17 décembre 1940 au nom ci-dessus.

La demande de brevet allemand M. I 43284 IV d/120 concerne
un procédé de préparation de mélanges de carbures d'hydrogène et
analogues par hydrogénation du monoxyde de carbone dans des fours
usuels pour la synthèse de carbures d'hydrogène liquides ou
solides ou liquides et solides. Il consiste à employer pour cette
synthèse des catalyseurs constitués de masses d'hydrate de fer pro-
venant de la désagrégation de la bauxite ou préparés de ces mas-
ses. Par exemple, suivant la demande de brevet allemand M. I 43284
IV d/120 des bauxites sont libérées par lessivage ou fusion avec
des alcalis ou des composés alcalins, comme les alcalis caustiques,
la soude ou analogue, de la majeure partie de leur teneur en alu-
mine, et la masse résiduelle est employée de la manière connue
comme catalyseur. Dans ce cas, il est utile d'avoir soin que les

14

catalyseurs contiennent des quantités plus ou moins importantes d'alcalis. On peut aussi incorporer dans ces catalyseurs des activateurs, par exemple sous forme d'hydrate d'aluminium, d'oxyde de chrome, respectivement leurs hydrates ou carbonates, des terres rares ou d'autres composés de métaux difficilement réductibles. De plus, dans beaucoup de cas une teneur en cuivre des catalyseurs est avantageuse, cette teneur pouvant se monter par exemple à 5% et plus et être accrue même jusqu'à 35% et au delà. Deux ou plusieurs de ces différentes additions peuvent aussi être présentes simultanément dans le catalyseur, par exemple des alcalis et du cuivre, ou des alcalis, de l'hydrate d'aluminium et du cuivre, ou des alcalis et d'autres activateurs ensemble avec ou sans cuivre. Les catalyseurs sont par exemple moulés, séchés et chargés dans des fours de contact de la manière usuelle. Ils sont alors, - le cas échéant après réduction, qui peut aussi être exécutée déjà en dehors des fours de contact, - utilisables avec un bon succès pour la synthèse des carbures d'hydrogène.

Or, il a été trouvé que non seulement des masses d'hydrate de fer provenant de la désagrégation de la bauxite, mais aussi d'autres composés naturels ou artificiels hydratés de l'oxyde de fer sont utilisables pour la synthèse des mélanges de carbures d'hydrogène qui peuvent renfermer aussi encore des hydrocarbures oxygénés. Dans ces composés hydratés du fer on introduit utilement des alcalis, particulièrement des composés de potassium, comme du KOH, du K_2CO_3 , du KNO_3 , ou des sels alcalins organiques, pour autant qu'ils n'y sont pas déjà contenus d'avance en quantité suffisante. L'activité de ces catalyseurs est encore améliorée par des teneurs en cuivre jusqu'à environ 30% et au dessus et/ou des teneurs en nickel ou en cobalt, ou des deux métaux en quantités inférieures à 1%. En outre, d'autres activateurs, par exemple de l'oxyde d'aluminium, des terres rares, de l'oxyde de chrome et analogues, respectivement d'autres composés oxydés de ces matières, comme des hydrates ou des carbonates, peuvent être contenus séparément ou à plusieurs dans les catalyseurs suivant l'invention. D'une manière particulièrement avantageuse agit une teneur en silicate alcalin qui peut être produite soit par une addition de silicates

64

alcalins, particulièrement de silicate de potassium, ou par introduction d'acide silicique, entrant facilement en réaction (silicagel) par exemple par précipitation, par mélange ou par pétrissage, ou analogue, ou par formation du silicate, respectivement de l'acide silicique facilement soluble, dans le catalyseur, par exemple par le traitement avec des acides et des silicates solubles. Des véhicules tels que du kieselguhr, du charbon actif et des matières semblables peuvent aussi être présentes. Les catalyseurs peuvent être employés sous forme de poudre ou en suspension en cas de catalyse en phase liquide, ou sous forme moulée ou granulée en cas de catalyse en phase gazeuse, et dans ce dernier cas les masses de contact sont disposées utilement dans des fours de contact connus avec éléments réfrigérants très rapprochés les uns des autres et maintenus à une température constante. Lorsqu'on emploie des catalyseurs moulés, il est souvent recommandable d'effectuer le moulage à une pression tellement élevée, qu'il en résulte une augmentation essentielle du poids en vrac du catalyseur, par exemple au dessus de 0,6. Les masses de contact sont soumises utilement, avant leur application au travail, à une réduction soit dans le four de contact même, soit en dehors de ce dernier, cette réduction pouvant être suivie aussi encore d'un traitement à la vapeur d'eau ou avec des moyens analogues possédant une action faiblement oxydante dans la chaleur. Cependant, cette réduction et ce traitement à la vapeur d'eau, ou analogue, ne sont pas absolument indispensables.

On peut employer, par exemple, des fers bruns, des limonites, de la minette, par exemple sous une forme pauvre en phosphore, ensuite des boues d'hydrate de fer provenant de l'épuration des eaux avec des sels de fer, puis des masses d'hydrate de fer provenant de la réduction de composés organiques avec du fer métallique, par exemple de la réduction du nitrobenzène en aniline. Finalement, on peut aussi employer encore des poudres de fer oxydées dans une atmosphère humide, à une basse température, ou autrement, par exemple, par sération d'une suspension de poudre.



de fer dans de l'eau, ou dans des solutions aqueuses (par exemple dans des solutions de sels de cuivre), ainsi que d'autres formes d'oxyde de fer ou de rouille. Ces matières possèdent déjà par elles mêmes, mais particulièrement après introduction d'alcalis et le cas échéant de cuivre, une action catalytique et diffèrent des hydrates préparés par précipitation, par leur formation sur la base d'une pure hydratation, respectivement hydrolyse. Donc, il n'y a pas d'adsorption gênante d'agents chimiques de précipitation, adsorption que présentent toujours les hydrates d'oxydes de fer précipités hors de solutions par des additions d'agents chimiques, et qui est une cause essentielle d'une action catalytique insuffisante ou non uniforme.

Mais on peut aussi partir d'oxydes purs, par exemple, d'hématite rouge, de magnétite, de battitures de laminoirs et analogues, qui sont alors hydratées suivant l'invention par un traitement avec des alcalis, avantageusement avec de l'alcali caustique, dans la chaleur et le cas échéant sous pression. Dans des cas difficiles on peut procéder d'abord à une fusion ou à une agglutination désagrégeantes avec des alcalis par exemple avec de la soude, par exemple à 500 jusqu'à 1200°C, ce qui entraîne la formation de ferrites alcalins qui sont ensuite hydratés par traitement avec de l'eau, avec formation d'un hydrate de fer à grande activité de surface, et récupération des alcalis, ou d'une partie de ces derniers, qui sont utilisables pour des désagrégeations ultérieures. On peut aussi former d'abord, - par exemple par fusion ou par agglutination avec addition de composés cédant de l'oxygène, par exemple de salpêtre, - des ferrates qui sont ensuite transformés en hydrates par décomposition hydrolytique.

La masse de contact brute préparée de l'une de ces différentes manières est utilement moulée et ensuite séchée à environ 100°C. Avant le séchage on peut, le cas échéant, procéder à un traitement à l'acide carbonique pour la précipitation d'acide silici-

14

que actif hors du silicate alcalin présent dans la masse de contact. On peut aussi mélanger du silicagel à la boue brute de la masse de contact. Les grains séchés de la masse de contact peuvent être employés pour la synthèse directement ou après réduction préliminaire avec de l'hydrogène ou avec des gaz contenant de l'hydrogène, à 200 jusqu'à 400°C, et le cas échéant après traitement subséquent à la vapeur d'eau à des températures semblables.

Les masses de contact suivant l'invention se distinguent des masses de contact préparées par précipitation chimique, par une plus grande stabilité au travail; en particulier l'accroissement de la formation de méthane avec un temps de travail prolongé est faible.

EXEMPLES :

=====

1) 100 kgs de fer ~~---~~ brun naturel : pulvérulent, d'une faible teneur en soufre fût bouillie avec 200 kgs d'une solution à 66% d'alcali caustique à 15 atmosphères de pression, pendant 2 heures. Ensuite la pression dans l'autoclave fût détendue et la masse préliminairement purifiée fût lavée, en employant 500 l d'eau chaude, de sorte qu'il restait encore un peu d'alcali adsorbé à l'hydrate épuré. La galette de filtrage fût délayée avec 100 l d'eau pour former une bouillie et fût ensuite mélangée avec une solution saturée de 25 kgs de nitrate de cuivre cristallisé et puis avec une quantité équivalente d'une solution de potasse caustique. Après un nouveau essorage des solutions en excès on incorpora par pétrissage 22 kgs de solution concentrée de silicate de potassium. La bouillie de contact fut passée alors par une presse de filage, dans laquelle elle fut moulée en fils de 3 mm d'épaisseur. Ces fils furent séchés dans un courant d'air chaud de 100°C, puis concassés en morceaux de 3-5 mm de longueur et finalement réduits à 250°C jusqu'à ce que 5% du fer fussent présents sous forme métallique. La masse de contact finie fut alors alors refroidie dans une atmosphère d'anhydride carbonique et chargée dans un four de contact qui consistait en nombreux tubes mis

64

en parallèle de 15 mm de diamètre intérieur et de 2 m de longueur. Les tubes de contact furent maintenus à une température constante par de l'eau bouillante sous pression qui les entourait. On fit passer par le four de contact 15 m^3 N par heure d'un gaz constitué de 55% de CO et 33% d'hydrogène à une pression de 25 atmosphères. La température de réaction fut maintenue à 256°C . Pendant des mois de marche continue se formèrent: 138 gr de benzine, d'huile et de paraffine, ainsi qu'une quantité relativement grande d'hydrocarbures- C_3 et- C_4 non saturés à côté de faibles quantités de méthane par m^3 N de $\text{CO}+\text{H}_2$ dans le gaz entrant. Les produits de réaction furent obtenus par refroidissement des gaz sortant du four de contact à une température de chambre et traitement subséquent avec du charbon actif.

2) Une masse de contact qui fut préparée suivant l'exemple I, mais avec emploi de boue d'hydrate de fer provenant de la réduction de nitrobenzène en aniline, avec emploi de fer et d'acide chlorhydrique comme catalyseur, fut employée au travail de la même manière, avec la différence qu'après séparation des produits liquéfiables à la température de chambre les gaz sortant du four de contact furent renvoyés en partie avec le mélange de gaz frais dans le four de contact par une soufflerie en circuit fermé. Il se forma 147 gr de paraffine, d'huile et de benzine à une température de réaction de 266°C et à une pression de 30 atmosphères par m^3 N de $\text{CO}+\text{H}_2$ dans le gaz frais. Une masse de contact préparée de la manière usuelle par précipitation d'une solution de chlorure de fer et de cuivre avec de la soude fournit dans les mêmes conditions seulement 117 gr de benzine, d'huile et de paraffine, pendant une durée d'existence plus courte que ^{celle} des masses de contact susmentionnées suivant l'invention.

4

REVENDICATIONS

=====

1) Procédé d'obtention de mélanges de carbures d'hydrogène, pouvant renfermer aussi encore des hydrocarbures oxygénés, - par hydrogénation du monoxyde de carbone avec emploi de masses de contact à base de fer, suivant la demande de brevet allemand M.143384 IVa/129, - caractérisé en ce qu'on emploie, comme catalyseurs, des oxydes de fer, ou des composés oxydés de fer, hydratés ou formés par hydrolyse, autres que les masses d'hydrate de fer provenant de la désagrégation de la bauxite (par exemple des fers bruns, des minettes, des limonites, des boues d'hydroxydes de fer provenant de l'épuration de l'eau au moyen de sels de fer, de compositions d'hydroxydes de fer provenant de la réduction de composés organiques au moyen de fer métallique, de la poudre de fer oxydée ainsi que d'autres espèces de rouille), utilement ceux qui renferment des composés alcalins, du cuivre, de l'acide silicique précipité, respectivement des silicates alcalins, ou plusieurs de ces matières.

2) Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on emploie des catalyseurs qui renferment des activateurs, comme des composés de métaux difficilement réductibles, par exemple de l'oxyde d'aluminium, de l'oxyde de chrome, des terres rares ou analogues, ou les hydrates ou carbonates correspondants.

3) Procédé suivant les revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'on emploie des catalyseurs qui renferment des véhiculeurs introduits sous forme pulvérulente, comme le kieselguhr, le charbon actif, le silicagel ou analogues.

4) Procédé suivant les revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on emploie des catalyseurs qui ont été condensés par pressage ou analogue, par exemple à un poids en vrac supérieur à 0,6.

5) Procédé suivant les revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on emploie des catalyseurs qui ont été hydratés par un traitement de composés oxydés de fer avec des alcalis ou

ly

445023

- 8 -

des solutions de sels alcalins, utilement dans la chaleur
et sous pression, ou avec des bains de fusion d'alcalis res-
pectivement de sels alcalins, le cas échéant avec addition
d'agents oxydants et traitement subséquent à l'eau.

Liège le 31 mars 1942.
Par P^{on}:METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESSELLSCHAFT.

