

MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE ET DES COMMUNICATIONS.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 879.959



606

Perfectionnement au procédé de synthèse d'hydrocarbures, à partir de gaz à l'eau.

M. JOHN ELIAN résidant en Belgique.

Demandé le 4 mars 1942, à 15^h 49^m, à Paris.

Délivré le 10 décembre 1942. — Publié le 10 mars 1943.

(Demande de brevet déposée en Belgique le 4 mars 1941. — Déclaration du déposant.)

On sait que le mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène connu sous le nom de gaz à l'eau lorsqu'on le fait passer, à pression atmosphérique ou 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 ceux qui correspondent à l'essence, au gas-oil, etc. En choisissant convenablement le catalyseur, la température et la pression, on est arrivé à favoriser la formation d'hydrocarbures déterminés, par exemple celle de l'essence, en réduisant concurremment la quantité des autres hydrocarbures.

Pour cette synthèse, on utilise comme catalyseurs des métaux tels que le fer, le nickel et le cobalt. En outre, on a constaté que le rendement était meilleur lorsque ces métaux sont mélangés avec de petites quantités de métaux de poids atomique plus élevé, tel que le cuivre, et d'oxydes de métaux alcalins, comme par exemple ceux d'aluminium ou de thorium. On sait également que, pour obtenir un bon rendement de synthèse, les métaux 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 exemple par 30 électrolyse ou en passant par la voie du carbonylo.

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

L'invention a pour objet un perfectionnement à ce procédé de synthèse, qui est caractérisé par le fait que le catalyseur est constitué essentiellement par des carbures, notamment des carbures supérieurs, des métaux de base tels que fer, nickel, cobalt, ces carbures étant préparés directement en dehors de la réaction de synthèse et éventuellement mélangés, comme les métaux dans le procédé connu, avec de petites quantités de métaux de poids atomique plus élevé tel que le cuivre et d'oxydes de métaux alcalins comme par exemple ceux d'aluminium ou de thorium.

L'auteur de l'invention a été guidé dans ses recherches par le fait que, dans le procédé connu, les métaux catalyseurs sont partiellement transformés en carbures qui ont eux-mêmes une influence sur la réaction. Toutefois, dans ce cas, cette influence est irrégu-

Prix du fascicule : 13 francs.

lière et à faible rendement du fait que ces carbures se forment au hasard, tant en ce qui concerne leur nature que leur quantité.

Le perfectionnement proposé substitue aux métaux introduits dans l'appareil de catalyse leurs carbures, notamment leurs carbures supérieurs. L'expérience a montré que le rendement en était notablement augmenté. Ceci tendrait à prouver que, dans le procédé connu, contrairement aux idées admises, l'action catalysante était exercée principalement par les carbures formés au hasard de la réaction, et non point par les métaux.

Toutefois, les carbures post-formés au cours de la synthèse connue ne sont pas disséminés régulièrement sur toute la longueur de l'appareil de catalyse car les premières couches de métaux entrant en contact avec l'oxyde de carbone absorbent le carbone, n'en laissant plus assez pour les couches suivantes. Au contraire, les carbures pré-formés et introduits tels quels dans l'appareil de synthèse sont dispersés régulièrement dans toute la masse des catalyseurs, ce qui donne l'explication de leur rendement supérieur.

Pour préparer les carbures, notamment les carbures supérieurs, des métaux-bases de l'action catalytique, on peut avoir recours à tout procédé connu, mais on les obtiendra 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 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 les grains en 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, ou en matière céramique, ou en quartz, qui est chauffé, de préférence électriquement, par exemple par intro-

duction dans un four électrique. Le tube est 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), d'autre part, on maintient le tube en mouvement, 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 éléments solides comme le charbon d'os, le carbonate de baryte, ou autres, 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 courant d'un fluide gazeux, formé soit d'un, ou de plusieurs gaz inertes, tels que l'azote, ou neutres, tels que l'hélium, soit d'un ou de plusieurs gaz carburants comme ceux employés pour la carburation, ou encore à l'aide d'un courant d'hydrocarbures liquides comme l'essence ou le benzol, la température et la vitesse de passage de l'agent de refroidissement étant propres à ramener rapidement le contenu du tube ou du creuset à une température suffisamment basse, par exemple au-dessous de 100° C. On évite ainsi la décomposition des carbures formés, ainsi que la formation de carbures pyrophores.

La poudre des carbures des métaux-bases ainsi obtenus est alors broyée ou concassée par des moyens connus, notamment dans un broyeur à boulets, dans un mortier, 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, puis agglomérés sous pression tout en

chauffant modérément, un excès de chauffage pouvant entraîner la décomposition des carbures.

On forme ainsi des pastilles, des anneaux, 5 on des corps de toute autre forme appropriée, dont on remplit les appareils de catalyse, notamment des tubes refroidis extérieurement par circulation d'eau, à la manière connue.

10 Au lieu de pastilles, anneaux, etc., on peut également confectionner des plaques filtrantes que l'on fait traverser par le courant gazeux.

15 Au lieu de carburer séparément la poudre de métal-base, celle-ci peut être d'abord mélangée à la poudre de cuivre et d'oxydes de métaux alcalins, et c'est le mélange qu'on soumet alors à l'opération de carburation. On procède ensuite à la confection des pastilles, anneaux, plaques, etc., mais on a 20 constaté que l'efficacité catalytique des corps obtenus par ce moyen était moindre que lorsque le métal-base était carburé séparément et ensuite mélangé aux corps d'addition.

25 Ainsi qu'il est connu, après quelque temps de fonctionnement, les corps catalytiques se chargent de paraffines solides dont on les débarrasse à l'aide de vapeur d'eau surchauffée; dans le cas de l'invention, ces corps catalytiques seront soumis à nouveau à une 30 opération de carburation pour régénérer les carbures du métal-base de la manière décrite plus haut.

35 La nécessité de cette régénération vient de ce que les catalyseurs sont couverts d'une couche d'huiles lourdes ou de paraffine qui empêchent les gaz d'entrer en contact avec eux.

40 Grâce à l'emploi de carbures, en particulier de carbures supérieurs, préformés et utilisés 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 45 hydrocarbure obtenu a été de 155 gr. par mètre cube de gaz à l'eau.

RÉSUMÉ :

50 1° Perfectionnement au procédé de synthèse d'hydrocarbures, en particulier de ceux correspondant à l'essence à partir de gaz à l'eau, par passage à température élevée sur un catalyseur essentiellement à base de métaux

tels que fer, nickel, cobalt et éventuellement additionnés de petites quantités de métaux 55 à poids atomique plus élevé tel que cuivre et d'oxydes de métaux alcalins tels que ceux d'aluminium ou de thorium, caractérisé par le fait que le catalyseur est constitué essentiellement par des carbures, notamment des 60 carbures supérieurs, des métaux de base tels que fer, nickel, cobalt, ces carbures étant préparés directement en dehors de la réaction de synthèse.

2° Modes de réalisation du perfectionnement suivant 1°, caractérisés par une ou 65 plusieurs des opérations suivantes :

a. La formation des carbures, notamment des carbures supérieurs, du métal-base, est obtenue en soumettant ce métal-base sous 70 forme très divisée, à une opération de chauffage, en présence de corps ou substances, notamment gazeux, capables de céder du carbone;

b. Le carbone est fourni par de l'oxyde de carbone, ou du méthane, ou du gaz d'éclairage, ou des vapeurs d'essence ou d'éthers, 75 seuls ou en mélange, ou encore par du charbon d'os, du carbonate de baryte;

c. La carburation des métaux de base a lieu à des températures de l'ordre de 250 à 80 450° C.;

d. Le carbure formé est rapidement refroidi depuis la température de carburation jusqu'à une température inférieure à celle 85 de décomposition des carbures formés, notamment en dessous de 190° C.;

e. Le refroidissement est assuré par le passage d'un fluide inerte, neutre ou carburant, notamment d'un gaz tel que l'azote ou 90 l'hélium, ou d'un liquide tel que l'essence ou le benzol;

f. Le métal-base est soumis à l'opération de carburation en présence de ses produits d'addition : cuivre et oxydes alcalins;

g. Après quelque temps de fonctionnement 95 de l'appareil de synthèse, les corps catalytiques, débarrassés des paraffines solides suivant le procédé connu, par de la vapeur d'eau surchauffée, sont soumis à nouveau à la carburation. 100

JOHN ELLIEN.

Par procuration :

A. DE CASALADE DE POMY.