

3440 - 30/5.01 - 50

Herrn Prof. M a r t i n .

Betr.: Patentlage der Eisen-Synthese. Ihr Auftrag vom 4. 1. 1941.

- 1.) Gemeinsam mit Herrn Dr. Kalk wurde die Patentlage der Eisen-Synthese erneut überprüft. Es ergab sich, daß die Stellungnahme von Herrn Dr. Kalk in seinem Gutachten vom 11. März auch nach dem heutigen Stand voll aufrecht erhalten werden kann.
- 2.) Verglichen mit unserer heutigen Arbeitsweise würde nur die Anmeldung F 30 entgegen stehen. Diese beansprucht die Verwendung alkalischer Eisen-Katalysatoren, welche durch Fällung aus Eisensalzlösungen hergestellt sind.

Nachdem zunächst im Prüfungsverfahren die ursprünglichen Ansprüche bereits wesentlich eingeschränkt werden mußten, hat der Prüfer neuerdings ein französisches Patent Nr. 660 133 der I.G. (Kopie beigelegt), ausgelegt 1929, entgegengehalten, welches in so umfangreicher Weise gefällte Eisen-Katalysatoren der verschiedensten Art und Weise zum Zwecke der Verwendung als Katalysator bei der Druck-Synthese von Kohlenwasserstoffen enthält, daß eine Gewährung des nachgesuchten Patentbesitzes aussichtslos erscheint. Eine Stellungnahme vom K.W.I. hierzu liegt noch nicht vor. Zunächst wurde noch um Fristverlängerung nachgesucht.

- 3.) Somit stehen nach dem heutigen Stande Anmeldungen der Studien-Gesellschaft einer unabhängigen Durchführung der Eisen-Synthese durch uns bis jetzt nicht entgegen.

Die Anmeldung der Studien-Gesellschaft über Eisen-Katalysatoren sind noch nicht ausgelegt, uns jedoch bereits zur Kenntnis gebracht worden. Es könnte nun sein, daß Fischer geltend macht, daß wir aus diesen Mitteilungen erst gelernt hätten, hohaktive Eisen-Fällungs-Katalysatoren herzustellen, und daß wir daher zu einem Entgelt verpflichtet seien, selbst dann wenn die Anmeldungen nicht zu einem Schutzrecht führen sollten.

Hierzu ist zu sagen, daß unsere Versuche über Eisen-Katalysatoren nachweislich und objektiv durchaus unabhängig von den

Mitteilungen der Studien-Gesellschaft an unsere Patentabteilung
aufgenommen und durchgeführt wurden. Hierüber kann ich im Bedarf-
fälle Einzelheiten nachweisen.

Anlage.

Ddr.: Kalk



MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 660.133.

Procédé pour la fabrication d'hydrocarbures.

Société I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 10 septembre 1928, à 14^h 13^m à Paris.

Délivré le 12 février 1929. — Publié le 8 juillet 1929.

(Demandes de brevets déposées en Allemagne les 30 septembre 1927 et 25 janvier 1928. — Déclaration du déposant.)

On sait déjà que l'on peut obtenir différents hydrocarbures et d'autres composés organiques en traitant, à température élevée, les oxydes du carbone par l'hydrogène ou par des gaz riches en hydrogène, tels que le méthane, sous pression quelconque et en présence de catalyseurs. On a déjà proposé un grand nombre de catalyseurs à cet effet, notamment le fer, le nickel et le cobalt activés. On sait également qu'il est avantageux d'opérer avec des catalyseurs additionnés d'alcali.

Or on a trouvé d'après la présente invention, que pour obtenir de façon continue des rendements élevés en hydrocarbures renfermant plus d'un atome de carbone, notamment d'hydrocarbures liquides, il est d'importance capitale d'employer des catalyseurs qui renferment outre un ou plusieurs métaux du 8^e groupe du système périodique des éléments (de préférence un métal appartenant au groupe du fer), des composés des métaux alcalins en quantité telle que la teneur du catalyseur en métal alcalin (à l'état combiné) soit inférieure à environ 0,6 g. de préférence de 0,4 à 0,6 g. par 100 g. des métaux du 8^e groupe du système périodique. Pour obtenir de bons rendements il est également important d'employer les mé-

taux à l'état finement divisé et non sous forme de métal compact.

Les catalyseurs peuvent être préparés de façons très variées. On peut se servir d'hydrate de fer exempt d'alcali (obtenu par exemple par précipitation d'une solution d'un sel de fer par l'ammoniaque) et l'additionner d'alcali en quantité requise. On peut également précipiter par les alcalis une solution saline à base de métaux du 8^e groupe du système périodique des éléments, et laver les hydrates précipités jusqu'à ce que leur teneur en alcali atteigne la valeur désirée. En outre, on peut également activer les métaux à l'état extrêmement divisé, tels qu'on les obtient par exemple par décomposition de leurs composés carbonyliques, par de la lessive alcaline en quantité requise. Les métaux du 8^e groupe du système périodique des éléments peuvent être employés seuls ou mélangés entre eux, le cas échéant aussi, en mélange avec d'autres substances telles que le cuivre, l'argent, l'or, les oxydes alcalino-terreux etc. Les composés à base d'alcali qui entrent en ligne de compte peuvent être des hydrates des carbonates, des nitrates, des chlorures, des ferrocyanures, des formates, des acétates, des oxalates, etc. On peut également appliquer à la présente invention les métho-

Prix du fascicule : 5 francs.

des connues, adoptées dans la synthèse catalytique de composés aux dépens de gaz, notamment aux dépens du monoxyde de carbone et de l'hydrogène, telles que : à l'opération en cycle fermé; la purification préliminaire des gaz; l'emploi de catalyseurs préliminaires placés devant les catalyseurs principaux; l'adoption de dispositifs pour l'évacuation de la chaleur de réaction; la séparation des produits de réaction par lavage, par refroidissement, ou par adsorption; la purification des gaz circulants et d'autres méthodes semblables. En outre, les parties de l'appareil devant chaudes dans le cours de l'opération et qui entrent en contact avec les gaz, peuvent être faites d'argent, de cuivre, de bronze au manganèse, de chromonickel, d'aluminium, d'alliages de fer tels que les aciers au chrome, au tungstène ou au manganèse, le ferro-silicium, etc.; celles-ci peuvent aussi être construites en fer revêtu d'une couche résistante aux attaques par les gaz, notamment par le monoxyde de carbone.

Un grand nombre de mélanges contenant de l'hydrogène, des oxydes de carbone, etc. peuvent servir de point de départ par exemple le gaz à l'eau, le gaz de fours à coke, le gaz d'éclairage, le gaz de gazogène ou leurs mélanges, le cas échéant après addition de monoxyde de carbone, ou d'hydrogène, ou d'autres gaz. Le rapport entre la quantité des oxydes du carbone et celle de l'hydrogène ou (et) des hydrocarbures riches en hydrogène, peut varier considérablement. Le mélange peut renfermer par exemple des volumes égaux d'hydrogène et d'oxydes de carbone. Il est souvent particulièrement avantageux d'employer des mélanges gazeux qui renferment moins de 25 0/0 d'oxydes de carbone par rapport à l'hydrogène ou (et) les hydrocarbures riches en hydrogène présents. Dans ce cas la réaction se réalise très nettement.

On obtient de très bons résultats en opérant entre 260 et 280°. La pression peut varier dans de vastes limites, on peut opérer sous pression ordinaire, sous pression moyenne (10 à 25 atm) mais aussi sous de très hautes pressions, par exemple

sous pression de 100, 200 ou même de 1.000 ou plus de 1.000 atm. L'enceinte de réaction peut être réduite proportionnellement à l'augmentation de la pression. La séparation des produits de réaction s'effectue particulièrement bien sous pression élevée. La composition du produit de réaction varie en général selon la nature du catalyseur employé. Lorsque la teneur du catalyseur en alcali est réduite, les hydrocarbures à bas point d'ébullition dominent, tandis que, lorsque la teneur en alcali est près de la limite supérieure, la tendance à la formation de produits à poids moléculaire plus élevé augmente. Il se forme suivant le cas, outre les hydrocarbures, des corps contenant de l'oxygène, par exemple des corps ressemblant aux cires, des acides à poids moléculaires élevés, des alcools, etc. Lorsque la teneur du catalyseur en métal alcalin (à l'état combiné) est inférieure à 0,03 g par 100 g de métal du 8^e groupe du système périodique, les rendements sont très faibles. Lorsque la teneur en métal alcalin (à l'état combiné) dépasse 0,6 g par 100 g de métal du 8^e groupe du système périodique des éléments le catalyseur est rapidement paralysé par les produits solides qui se forment et recouvrent sa surface.

Exemple 1. - Décanter plusieurs fois, filtrer dans le vide et laver un mélange d'hydrate de fer et de cobalt renfermant ces métaux dans la proportion pondérale de 4 à 1. Imbibber le mélange, après séchage, d'une solution d'hydrate de potasse, de façon qu'il renferme 0,4 g de potassium par 100 g des métaux appartenant au 9^e groupe du fer.

On sèche de nouveau le catalyseur ainsi obtenu pour en garnir le four de contact. En dirigeant une seule fois vers 250° sous pression de 150 atm, 1 m³ d'un gaz renfermant 25 0/0 de monoxyde de carbone, 70 0/0 d'hydrogène, 4 0/0 d'azote et 1 0/0 de méthane sur 10 cm³ dudit catalyseur, on obtient 20 cm³ d'hydrocarbures liquides à la température ordinaire (essence). Par forte réfrigération des gaz de réaction, exempts d'essence, à -10° environ, on obtient 25 cm³ d'hydrocarbures liquides à cette température, mais

gazeux à la température ordinaire, renfermant plus d'un atome de carbone. Un catalyseur contenant 0,4 g de potassium et 10 g de palladium sur 100 g de fer agit de façon analogue.

Exemple 2. — Décanter et laver plusieurs fois à l'eau distillée, un mélange renfermant du fer, du cobalt et de l'uranium, dans la proportion pondérale de 4:2:1, obtenu par précipitation d'une solution saline correspondante par l'hydrate de potasse, ou par le carbonate de potasse, jusqu'à ce que sa teneur en potassium soit de 0,6 g par 100 g des métaux du 8^e groupe du système périodique. Sécher ensuite ce mélange vers 200°.

En dirigeant une seule fois vers 270°, sous pression ordinaire, 1 m³ d'un gaz renfermant environ 35 0/0 de monoxyde de carbone et 65 0/0 d'hydrogène, sur 100 cm³ du catalyseur, préparé selon le présent exemple, on obtient 27 cm³ d'essence et 5 cm³ d'hydrocarbures gazeux, liquéfiés.

La diminution de la teneur en alcali lors du lavage du catalyseur, ets continuellement contrôlée par l'analyse d'échantillons préalablement séchés. Lorsque la teneur du catalyseur, en potassium, n'est que de 0,6 g par 100 g des métaux du 8^e groupe du système périodique des éléments, le rendement en essence diminue sensiblement. Lorsque la teneur en métal alcalin est trop élevée, par exemple de 1,5 g de potassium par 100 g des métaux du 8^e groupe du système périodique des éléments, le rendement en essence diminue en faveur de produits à poids moléculaires plus élevé. La surface du catalyseur se recouvre en outre d'une couche de produits solides qui le rend rapidement inefficace.

Les catalyseurs suivants agissent de façon analogue :

200 parties de fer + 10 parties de cobalt + 0,6 partie de potassium.

Ou 40 parties de fer + 20 parties de cobalt + 10 parties de nickel + 0,5 partie de sodium.

Ou 50 parties de fer + 10 parties de cobalt + 10 parties de vanadium + 0,6 partie de potassium.

Exemple 3. — Décanter aussi souvent que possible avec de l'eau distillée et laver un mélange d'oxydes ou de carbonates renfermant du fer, du cobalt et de l'argent dans le rapport pondéral de 4:3:1, obtenu par précipitation d'une solution saline correspondante par les alcalis caustiques ou par les carbonates alcalins, pour le sécher ensuite vers 200°. Le produit obtenu ensuite est finement granulé et soumis plusieurs fois à l'extraction par l'eau distillée bouillante, séché à nouveau vers 200°, et imprégné d'une solution de carbonate de potasse suffisamment concentrée, pour que sa teneur en potassium (sous forme de carbonate) atteigne 0,5 g par 100 g des métaux appartenant au groupe du fer. En dirigeant une seule fois vers 290°, sous pression de 50 atm., 1 m³ d'un gaz renfermant 25 0/0 de monoxyde de carbone, 70 0/0 d'hydrogène, 4 0/0 d'azote et 1 0/0 de méthane sur 30 cm³ du catalyseur obtenu selon le présent exemple, on obtient 24 cm³ d'essence et 18 cm³ d'hydrocarbures gazeux, liquéfiés.

Exemple 4. — Délayer intimement un mélange d'hydrates de fer, de cobalt et de baryum, contenant lesdits métaux dans le rapport pondéral de 100:10:1, avec une solution d'hydrate de rubidium de concentration telle que le mélange contienne ensuite 0,6 g de rubidium par 100 g de métaux du 8^e groupe du système périodique des éléments. En dirigeant une seule fois vers 275°, sous une pression de 50 atm., 1 m³ d'un gaz renfermant 25 0/0 de monoxyde de carbone, 70 0/0 d'hydrogène, 4 0/0 d'azote, et 1 0/0 de méthane sur 30 cm³ du catalyseur obtenu selon le présent exemple, on obtient 3 g d'une substance ressemblant à la paraffine, 17 cm³ d'essence et 5 cm³ d'hydrocarbures gazeux, liquéfiés.

Exemple 5. — Mélanger intimement de l'hydrate de fer et de l'hydrate de cuivre, tous deux privés d'alcali, dans la proportion atomique suivante : Fe : Cu = 5:3. Faire sécher le mélange obtenu pour l'imbibber ensuite d'une solution d'hydrate de potasse en quantité telle que le catalyseur se renferme 0,51 g de potassium par 100 g de fer. En dirigeant une seule fois vers 260°

sous pression de 5 atm. 1 m³ d'un gaz renfermant environ 25 o/o de monoxyde de carbone et 75 o/o d'hydrogène, sur 150 cm³ du catalyseur préparé selon le présent exemple, on obtient environ 50 cm³ d'hydrocarbures liquides à la température ordinaire et 5 cm³ d'hydrocarbures liquéfiables à basse température renfermant plus d'un atome de carbone.

10 *Exemple 6.* — Décanter, filtrer par succion, et laver un mélange mouillé d'hydrates de fer et de cobalt précipité par l'ammoniaque, renfermant les dits métaux dans le rapport atomique de 4 à 1, pour le sécher ensuite 15 vers 150 à 200°. Imbiber le produit très poreux obtenu d'une solution de carbonate de soude en quantité telle, qu'après séchage subséquent, sa teneur en sodium soit de 0,44 g par 100 g des métaux du 20 8^e groupe du système périodique des éléments. En dirigeant une seule fois vers 270° sous pression ordinaire, 1 m³ d'un gaz renfermant environ 25 o/o de monoxyde de carbone et 75 o/o d'hydrogène, 25 sur 200 cm³ de catalyseur, on obtient 38 cm³ d'hydrocarbures liquides à la température ordinaire et 1,2 litre d'hydrocar-

bures gazeux renfermant plus d'un atome de carbone.

RÉSUMÉ.

30

La présente invention concerne un procédé pour la fabrication d'hydrocarbures et d'autres composés organiques, par traitement des oxydes de carbone par l'hydrogène ou (et) par des gaz riches en hydrogène, 35 à température élevée, sous pression quelconque, et en présence de catalyseurs qui renferment, outre des métaux du 8^e groupe du système périodique, des éléments des composés des métaux alcalins, 40 et, le cas échéant, encore d'autres constituants, procédé consistant à employer des catalyseurs dont la teneur en métal alcalin (à l'état combiné) soit inférieure à environ 0,6 g de préférence de 0,4 à 0,6 g par 45 100 g des métaux du 8^e groupe du système périodique des éléments.

SOCIÉTÉ I. G. FARBENINDUSTRIE
AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

BLATZ.