

## MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

## BREVET D'INVENTION.

Gr. XIV. — Cl. 8.

N° 618.439

2608

Procédé de chauffage des masses catalytiques servant aux opérations de synthèse de mélanges gazeux.

M. GEORGES-LÉON-ÉMILE PATART résidant en France (Seine).

Demandé le 2 juillet 1926, à 16<sup>h</sup> 32<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 13 décembre 1926. — Publié le 9 mars 1927.

Dans les opérations de synthèses de mélanges gazeux (et en particulier dans celles qui s'effectuent sous pressions plus ou moins élevées), le chauffage indispensable pour maintenir les masses catalytiques à la température nécessaire, et pouvant être très élevée, pour que la réaction s'effectue dans les meilleures conditions, offre certaines difficultés qui n'ont pas encore été résolues d'une façon entièrement satisfaisante. Si l'on se contente de chauffer extérieurement les tubes constituant les chambres de catalyse, on est forcé de porter ces tubes à une température notablement plus élevée que celle de l'intérieur, la transmission de chaleur se fait mal ou lentement et, dans le cas d'emploi de hautes pressions, on diminue ainsi considérablement (et souvent dangereusement) la résistance de l'enveloppe extérieure soumise à la pression intérieure. C'est pourquoi les dispositifs actuellement les plus perfectionnés sont basés sur le chauffage du catalyseur par un dispositif placé à l'intérieur du tube de synthèse, ce qui permet de maintenir le métal de l'enveloppe extérieure résistante à une température inférieure à celle de la réaction intérieure; mais, pour ce chauffage intérieur, on n'a jusqu'ici employé que des tubes ou spirales de fer, ou d'alliages à base de fer ou de nickel, portés au rouge par le passage d'un courant électrique et sur lesquels on fait circuler les gaz avant leur pas-

sage sur l'agent catalytique. Ce dispositif offre l'inconvénient d'occuper un espace relativement considérable à l'intérieur de l'enveloppe résistante qui doit, de ce fait, avoir un diamètre plus grand et une épaisseur plus forte; d'autre part, les tubes et spirales métalliques servant au chauffage des gaz n'offrent à ceux-ci qu'une surface de contact relativement très faible d'où la nécessité, pour la transmission à ces gaz d'une quantité de chaleur déterminée, d'élever très notablement la température des éléments de chauffage au-dessus de celle qui serait nécessaire pour la réaction. Enfin, et pour certaines catalyses portant sur des mélanges gazeux à base d'oxyde de carbone, il n'est pas possible de faire circuler les gaz mis en œuvre au contact de métaux à base de fer ou de nickel portés au rouge, sans troubler profondément les réactions gazeuses que l'on a en vue de réaliser.

La présente invention a pour objet un procédé de chauffage des masses catalytiques utilisées dans les opérations indiquées ci-dessus et qui consiste essentiellement à faire passer un courant électrique à travers la totalité ou une partie de la masse catalytique elle-même afin de chauffer directement cette masse ou une partie de celle-ci, par effet Joule.

Dans ce but, la totalité ou une partie de la masse catalytique est constituée par un

Prix du fascicule : 5 francs.

mélange de produits de résistivités électriques déterminées de telle façon qu'en établissant entre deux régions convenablement placées de cette masse catalytique une différence de potentiel électrique déterminée, il s'établisse un courant électrique dont l'énergie transformée en chaleur maintienne la masse catalytique (ou une fraction de cette masse) à la température la plus favorable à la marche de la réaction.

Si l'agent catalytique a, par lui-même, une trop grande conductibilité électrique, on le mélangera en proportions convenables, avec une substance non conductrice de l'électricité, mais sans action défavorable sur les propriétés de l'agent catalytique auquel elle se trouvera mélangée, comme par exemple la silice, l'amiante, la magnésie, l'alumine. Tel sera le cas, par exemple, pour la synthèse de l'ammoniaque par combinaison directe de l'hydrogène et de l'azote, pour laquelle on emploie généralement, comme agent catalytique, le fer dont la conductibilité électrique est encore trop grande pour qu'on puisse l'utiliser comme agent de chauffage. On a reconnu d'ailleurs que l'addition à ce fer des substances ci-dessus énumérées, mauvaises conductrices de l'électricité, ne diminuaient pas sensiblement l'action catalytique du fer à quantités égales de ce dernier.

Si l'agent catalytique est, par lui-même, non conducteur de l'électricité, on lui ajoutera des proportions convenables d'une substance très bonne conductrice telle que le cuivre, l'argent, l'aluminium, etc., ou bien du charbon minéral, du coke, du graphite, etc., sans action défavorable sur les propriétés catalytiques de l'agent utilisé. Tel sera le cas pour la synthèse catalytique des composés organiques oxygénés (alcools, acides organiques, etc., par combinaison directe de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène) pour laquelle on emploie généralement de préférence des mélanges d'oxydes irréductibles et, en particulier le mélange d'oxydes de chrome et de zinc, très mauvais conducteurs de l'électricité. A ces produits on ajoutera, par exemple, une fraction déterminée de cuivre métallique dont la présence a été reconnue comme ne diminuant pas sensiblement, mais accroissant même plutôt, l'activité catalytique dans le sens désiré.

La substance ajoutée pour modifier la conductibilité électrique de l'agent catalytique pourra être employée, suivant l'invention, de deux façons différentes, savoir :

a) Ou bien on mélangera intimement l'agent catalytique et la substance d'addition tous deux en poudre, ou en tout petits grains, de manière à former un tout homogène qui sera lui-même formé en grains ;

b) Ou bien l'agent catalytique et la substance d'addition seront indépendamment formés en grains de nature différente, leurs dimensions et leurs proportions relatives dans la masse catalytique étant déterminées de manière que celle-ci présente une résistivité convenable pour le chauffage électrique.

La nature et la forme des grains ont la plus grande importance ; les grains doivent être aussi réguliers que possible et de forme géométrique ; la forme de pastilles légèrement bombées sur leurs faces, de boules, ou de dragées, fournit les meilleurs résultats.

Pour l'application du procédé suivant l'invention, il conviendra généralement de ne chauffer, par le passage du courant électrique, qu'une fraction de la masse catalytique, celle où les gaz pénètrent dans cette dernière, la chaleur développée par la réaction suffisant à maintenir la température des autres fractions sur lesquelles sont dirigés les gaz ayant passé sur la première fraction. Il ne sera donc pas généralement utile de donner la composition ci-dessus à la totalité de la masse catalytique si la réaction est exothermique, mais seulement au quart ou au cinquième ; si la réaction est endothermique, il pourra être nécessaire de donner cette composition à la totalité de la masse.

Pour le passage du courant électrique dans une fraction plus ou moins grande de la masse catalytique, on utilisera généralement comme entrée de courant la masse elle-même de l'appareil qui est presque toujours métallique (fer, alliages ou cuivre) jusqu'au contact avec la masse catalytique ; la sortie du courant et la fraction de l'espace catalytique que l'on voudra ainsi chauffer seront au contraire isolées électriquement du reste de l'appareil.

On remarquera que la quantité d'énergie

électrique à transformer en chaleur doit varier proportionnellement au débit du courant gazeux dans l'appareil, toutes choses égales d'ailleurs. Dans ce but on peut, suivant l'invention, faire passer tout le débit gazeux par une pompe de circulation, ou un organe analogue, dont la vitesse commande ce débit et le courant électrique de chauffage est alors produit par une génératrice commandée directement ou indirectement par l'arbre moteur de cette pompe ; on fera varier l'importance du courant, pour une vitesse déterminée de la pompe, d'après les indications d'un wattmètre qui mesurera l'énergie électrique transformée en chaleur à l'intérieur de la masse catalytique. A cet effet, il y aura avantage à choisir comme génératrice une dynamo à courant continu dont on fera varier la résistance du circuit d'excitation suivant l'énergie électrique de chauffage qu'on voudra fournir à la masse catalytique d'après les indications d'un pyromètre placé dans cette masse catalytique ou les gaz qui sortent de la chambre de catalyse.

Dans la réalisation du procédé suivant l'invention, il est également très avantageux d'interposer entre la masse catalytique et les plaques métalliques d'entrée et de sortie de courant électrique, un tampon plus ou moins épais et serré de fils métalliques très fins, bons conducteurs de l'électricité, qui se moulent sur les grains de la masse catalytique, établissent un bon contact, et empêchent l'entrée ou la sortie des poussières.

35 résumé.

L'invention a pour objet :

Un procédé de chauffage des masses catalytiques servant aux opérations de synthèse des mélanges gazeux (et en particulier aux opérations qui s'effectuent sous pression) consistant essentiellement dans les caractéristiques suivantes :

1° On fait passer un courant électrique à travers la totalité ou une partie de la masse catalytique elle-même afin de chauffer directement cette masse, ou une partie de celle-ci, par effet Joule.

2° La totalité ou une partie de la masse catalytique est constituée par un mélange de produits de résistivités électriques déterminées

de telle façon qu'on établissant entre deux régions convenablement placées de cette masse catalytique une différence de potentiel électrique déterminée, il s'établisse un courant électrique dont l'énergie transformée en chaleur maintienne la masse catalytique (ou une fraction de cette masse) à la température la plus favorable à la marche de la réaction.

3° Pour la synthèse de l'ammoniaque à partir d'un mélange gazeux d'hydrogène et d'azote, la masse catalytique (ou une fraction de celle-ci) est constituée par un mélange de fer catalytique (contenant ou non des activateurs) et d'un produit de grande résistivité électrique tel que l'amiante, la silice, l'alumine, le charbon de bois, etc., cette fraction de la masse catalytique étant soumise en deux de ses régions à une différence de potentiel électrique déterminée.

4° Pour la synthèse des composés organiques oxygénés à partir de mélanges gazeux à base d'oxyde de carbone et d'hydrogène, la masse catalytique est constituée en totalité ou en partie par un mélange d'oxydes irréductibles très peu conducteurs de l'électricité (tels que par exemple les oxydes de zinc, de chrome, de manganèse, de potassium, etc.) avec un métal très bon conducteur (tel que l'argent, le cuivre, l'aluminium, etc.) ou bien avec du charbon minéral, du coke, du graphite, etc., cette masse catalytique (ou l'une de ses fractions) étant soumise en deux de ses régions à une différence de potentiel électrique déterminée.

5° La masse catalytique est formée par des grains de forme appropriée et constitués eux-mêmes individuellement soit par un mélange intime de substance catalytique et de substance additionnelle, soit d'une seule de ces substances.

6° On fait varier l'intensité de chauffage en fonction du débit gazeux traité sur la masse catalytique, la pompe commandant le débit gazeux et la génératrice de courant électrique destiné au chauffage étant par exemple commandées par un même moteur.

7° La génératrice de courant électrique est constituée par une dynamo à courant continu dont on fait varier la résistance du circuit d'excitation en raison inverse de l'intensité du chauffage désirée.

[618.439]

— 4 —

8° Entre les plaques d'amenée et de sortie | part, sont intercalés des tampons de fils mé-  
du courant électrique dans la masse cata- | talliques très fins, bons conducteurs de l'élec- 5  
lytique d'une part, et ladite masse d'autre | tricité.

G.-L.-É. PATART.

Par procuration :

LAVOIX, MOSES et GENET.