

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. XIV. — Cl. 8.

N° 630.757

Catalyseurs.

Société : I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 12 mars 1927, à 13<sup>h</sup> 59<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 29 août 1927. — Publié le 8 décembre 1927.

(3 demandes de brevets déposées en Allemagne les 13 mars, 10 et 22 mai 1926. —  
Déclaration du déposant.)

On a trouvé, d'après la présente invention, que les métaux obtenus à l'état pur par décomposition thermique de leurs composés carbonyliques représentent d'excellents matériaux pour la préparation de catalyseurs, par exemple pour la synthèse de l'ammoniac. Comme ces métaux ne sont pas souillés par du soufre, du phosphore, du silicium ou d'autres impuretés analogues, on obtient des catalyseurs qui fournissent des rendements, par exemple en ammoniac, élevés et restent longtemps constants, pourvu que les substances soumises à la réaction et, de préférence, aussi les parties chaudes des appareils qui entrent en contact avec elles soient également aussi exemptes que possible des impuretés citées. On peut prendre comme point de départ pour la préparation des catalyseurs, par exemple de la poudre de fer, de nickel, de cobalt ou de molybdène sous forme d'une poudre fine, ou de flocons analogues à de l'ouate, c'est-à-dire un produit, tel qu'on l'obtient par décomposition des composés carbonyliques correspondants à température relativement peu élevée en milieu gazeux et soumettre les métaux ainsi obtenus éventuellement encore à une fusion préalable. Mais on peut aussi utiliser du métal compact produit d'autre façon aux dépens de son composé carbonylique, par exemple du fer préparé

directement à l'état fondu. Le métal fondu se distingue ordinairement de la poudre par une teneur plus faible en carbone, en général si minime qu'on peut à peine la déceler. On peut aussi précipiter les métaux par décomposition, de préférence thermique, de la vapeur du composé carbonylique correspondant sur un support approprié, tel que la silice active. Au lieu de préparer les métaux directement à partir de leurs composés carbonyliques, on peut aussi prendre pour point de départ les oxydes purs obtenus par combustion des composés carbonyliques. Au lieu d'un métal unique, on peut aussi utiliser des mélanges de plusieurs métaux préparés aux dépens des composés carbonyliques correspondants ou leurs mélanges avec d'autres substances, par exemple avec des oxydes difficilement réductibles.

Les catalyseurs ainsi obtenus se prêtent éminemment à l'emploi par exemple pour synthèse de l'ammoniac ou pour la production d'hydrocarbures ou de leurs dérivés par réduction catalytique des oxydes de carbone au moyen d'hydrogène. On peut dans ce dernier cas diriger le mélange gazeux qui renferme des oxydes du carbone et de l'hydrogène à la pression atmosphérique ou sous pression plus faible ou plus élevée sur le catalyseur. On obtient, suivant sa composition et selon la pres-

Prix du fascicule : 5 francs.

sion, la température et le débit gazeux adoptés, des hydrocarbures ou dérivés divers ou des mélanges de tels produits.

On peut aussi combiner la production des hydrocarbures, notamment des hydrocarbures liquides, accompagnés éventuellement d'hydrocarbures gazeux et solides, en une seule opération avec la décomposition des composés carbonyliques et la formation des catalyseurs, en chauffant les composés carbonyliques du fer, du cobalt, du nickel ou du molybdène, en présence d'une quantité suffisante d'hydrogène, à température assez élevée pour qu'il se produise une désagrégation du composé carbonylique avec dépôt de métal. Les composés carbonyliques sont mélangés, de préférence à l'état de vapeur, avec de l'hydrogène et dirigés par exemple dans une enceinte chauffée. Le métal, qui se dépose généralement à l'état extrêmement divisé, est séparé du gaz dans des collecteurs de poussière, par des filtres, par des installations de dépoussié-  
rage électrique ou par d'autres moyens analogues. On retire du gaz par refroidissement, éventuellement sous pression; ou par des agents absorbants tels que la silice active, ou par lavage au moyen de solvants appropriés les hydrocarbures liquides et, s'il y a lieu, solides à la température ordinaire. S'il se forme des hydrocarbures à point d'ébullition élevé, ils peuvent parfois être adsorbés en partie par les poudres métalliques formées par décomposition des composés carbonyliques. On peut alors les en retirer par chauffage, par le vide ou par extraction.

Au lieu de composés carbonyliques uniques, on peut aussi dans ce cas se servir de mélanges de plusieurs composés carbonyliques entre eux ou avec d'autres substances favorisant la formation des hydrocarbures, et on peut aussi utiliser au lieu d'hydrogène des gaz qui en renferment, notamment ceux qui contiennent en même temps de l'oxyde de carbone, tels que le gaz à l'eau, ou de la vapeur d'eau ou des mélanges qui en renferment. L'addition de gaz ou de vapeurs ayant une action catalytique, tels que l'ammoniaque, peut également être avantageuse.

La température à adapter pour l'exécution de cette réaction sera plus ou moins élevée suivant le composé carbonylique employé et selon la nature des hydrocarbures qu'on désire

obtenir comme produit principal; il peut en outre être avantageux d'effectuer la décomposition sous pression réduite ou élevée. Enfin la formation des hydrocarbures peut encore être influencée par le choix du rapport entre le composé carbonylique et l'hydrogène et éventuellement l'oxyde de carbone.

Le métal qui se dépose peut être soit transformé en composé carbonylique, soit utilisé à d'autres usages.

*Exemple 1.* — Du fer pur en poudre, préparé par chauffage de vapeur de fer carbonyle, selon le brevet français n° 609.204 du 15 décembre 1925, est mélangé avec quelques pour cent d'alumine ou de magnésie, de zircon, etc., et 1% de nitrate de potasse et soumis à la fusion oxydante dans un courant d'oxygène. Le produit est mis en grains et peut servir par exemple comme excellent catalyseur dans la synthèse de l'ammoniaque; il sera dans ce cas réduit avantageusement dans le four de contact même.

*Exemple 2.* — Un four vertical chauffé à 250° est garni de flocons ouateux de fer produit par décomposition de vapeur de fer carbonyle diluée dans de l'oxyde de carbone. On fait passer par ce four un mélange de volumes égaux d'oxyde de carbone et d'hydrogène. On recueille par refroidissement du gaz qui quitte le four, en dehors d'eau, des hydrocarbures qui sont liquides à la température ordinaire et qui peuvent trouver emploi en partie par exemple comme combustibles ou comme solvants, en partie par exemple comme huile de graissage. Lorsque la formation d'hydrocarbures commence à baisser, on peut éliminer le catalyseur et en produire facilement un nouveau en introduisant de la vapeur de fer carbonyle dans la chambre de réaction chauffée passagèrement à température un peu plus élevée.

*Exemple 3.* — Introduire par en haut dans un four vertical chauffé extérieurement à 240° de la vapeur de fer carbonyle et de l'hydrogène dans le rapport d'un kilogramme de fer carbonyle pour 400 litres d'hydrogène. La poudre fine de fer qui prend naissance est recueillie dans des collecteurs de poussière, et le gaz sortant est dépouillé par une couche de silice active des hydrocarbures qu'il renferme. Ces derniers sont chassés de la silice par de la vapeur d'eau et condensés; ils peuvent trouver usage par exemple comme com-

bustibles très volatils. On peut retirer de la poudre de fer encore une proportion notable d'hydrocarbures moins volatils en la chauffant.

RÉSUMÉ.

5 L'invention a pour objet :

- 1° Un procédé pour la préparation de catalyseurs, notamment pour la synthèse de l'ammoniaque et la production d'hydrocarbures et de leurs dérivés aux dépens de l'hydrogène et des oxydes du carbone, procédé consistant à utiliser les métaux purs obtenus par décomposition thermique de leurs composés carbonyliques, éventuellement après un traitement ultérieur, avec ou sans autres additions.
- 10
- 2° Pour la préparation de catalyseurs et la production simultanée d'hydrocarbures, un procédé consistant à chauffer les composés carbonyliques de métaux en présence d'une quantité suffisante d'hydrogène ou de gaz qui
- 15

en renferment ou de vapeur d'eau, éventuellement sous addition de gaz ou de vapeurs ayant une action catalytique, au delà de la température de décomposition des composés carbonyliques.

3° Un mode d'exécution du procédé défini sous 2°, consistant à utiliser des gaz qui renferment, en plus de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone.

4° On utilise des mélanges de composés carbonyliques de métaux entre eux ou avec d'autres substances ayant une influence sur la formation des hydrocarbures.

5° Les catalyseurs susceptibles d'être préparés selon le procédé défini sous 1°.

Société :

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Par procuration :

BLÉTRY.