

## BREVET D'INVENTION.

1539

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 805.696

## Procédé pour transformer les oxydes du carbone avec de l'hydrogène.

Société I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 18 mars 1936, à 14<sup>h</sup> 9<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 31 août 1936. — Publié le 26 novembre 1936.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 9 avril 1935. — Déclaration du déposant.)

5 Au cours de la réduction des oxydes du carbone, en particulier de l'oxyde de carbone, au moyen d'hydrogène avec formation d'hydrocarbures gazeux, liquides et solides ou de composés oxygénés en présence de catalyseurs, le dégagement de chaleur des réactions est souvent très grand et provoque une élévation indésirable de la température si l'on ne veille pas à assurer une élimination soignée de la chaleur de réaction. Pour éliminer cette chaleur en excès on a déjà proposé bien des moyens. C'est ainsi qu'on a par exemple logé les catalyseurs dans des poches ou d'étroits tuyaux de matériaux bons conducteurs de chaleur balayés extérieurement par un agent réfrigérant, ou qu'on a étalé les catalyseurs sur des plaques planes réfrigérables.

20 Ces dispositifs présentent tous ce grave inconvénient que l'élimination directe de la chaleur à partir des diverses parties du catalyseur, c'est-à-dire de l'endroit où la chaleur est mise en liberté, s'effectue d'une manière très incomplète et que la majeure partie de la chaleur en excès est transmise par le catalyseur d'abord au gaz de réaction et ensuite seulement éliminée de ce dernier par les dispositifs de réfrigération.

30 Or on a trouvé que lors de la réaction de l'oxyde de carbone avec l'hydrogène, on ob-

tient des effets catalytiques excellents en employant comme catalyseurs des pièces d'appareillage métallique dont la surface entrant en contact avec les gaz réagissants est décapée, le cas échéant en présence d'activateurs, ces pièces étant en même temps balayées intérieurement ou extérieurement par un milieu chauffant ou réfrigérant. On réalise ainsi une liaison très intime et par suite très efficace entre le système réfrigérant et la surface rendue catalytiquement active.

45 Comme métaux convenables pour les pièces d'appareillage constituant par décapage, le cas échéant en présence d'activateurs, des catalyseurs utilisables on envisagera par exemple l'acier homogène, le fer, les aciers spéciaux, le nickel, le cuivre et leurs alliages avec d'autres métaux, puis les métaux galvanisés, nickelés ou revêtus de cobalt. Lorsque les métaux catalytiquement actifs sont rapportés sur les pièces d'appareillage on peut parvenir à ce résultat par électrolyse, par l'action du feu, par piacage ou autrement, auquel cas il faut naturellement veiller à assurer une liaison conduisant bien la chaleur.

55 Comme catalyseur on peut employer par exemple un serpentín d'acide homogène préalablement traité suivant l'invention et à travers lequel circule le milieu réfrigérant

ou chauffant, ou bien un faisceau de tubes étroits, auquel cas on bien on amène le gaz à balayer extérieurement les tubes tandis que l'agent réfrigérant ou chauffant circule à travers ceux-ci, ou bien on fait passer à travers les tubes le gaz qu'il s'agit de décomposer tandis que l'agent chauffant ou réfrigérant les balaye extérieurement. On peut également munir ces tubes de nervures ou autres dispositifs qui en augmentent la surface.

Le décapage de la surface du catalyseur peut s'effectuer par exemple au moyen d'acides appropriés. L'acide acétique et l'acide nitrique se sont révélés comme particulièrement convenables pour le décapage de l'acide homogène. Aux acides servant pour le décapage on peut ajouter des activateurs, par exemple des composés de l'uranium, des métaux alcalins, du cuivre, de l'argent, du magnésium, du mercure, du manganèse ou du chrome, en particulier le nitrate d'uranyle, le nitrate de cuivre, le nitrate de magnésium ou le nitrate de potassium. D'autres acides comme l'acide lactique, l'acide formique, l'acide picrique, conviennent également bien. Pour le décapage de nombreux métaux on peut également employer les alcalis, en particulier de l'ammoniac aqueux ou des sels.

Le décapage peut aussi s'effectuer en employant l'électrolyse, par exemple dans des solutions aqueuses d'acides, sels ou bases convenables, le cas échéant en présence d'activateurs. On peut aussi effectuer le décapage au moyen de gaz convenablement corrosifs, par exemple du gaz chlorhydrique, des oxydes de l'azote ou de vapeur ou de substances fondues. Ces divers modes de décapage peuvent également être employés en même temps ou successivement.

Comme agents chauffants et réfrigérants on peut employer des gaz, de la vapeur d'eau surchauffée ou saturée, de l'eau chaude, de l'huile, des métaux ou des sels en fusions, etc.

L'exemple ci-après montre une forme d'exécution du présent procédé.

*Exemple.* — Dans un tube stable aux hautes pressions de 90 mm. de diamètre intérieur et de 800 mm. de longueur intérieurement revêtu de cuivre est logé un ser-

pentin tubulaire en acier à 46 spires d'environ 50 mm. de diamètre spiral. Ce tube de 8 m. de longueur est fait d'acier homogène Mannesman S II de 5 mm. de diamètre intérieur et de 8 mm. de diamètre extérieur. On a décapé la surface extérieure du serpentín pendant 48 heures au moyen d'une solution de 1.000 cmc. d'acide acétique glacial, de 100 gr. de nitrate d'uranyle et de 10 gr. de nitrate de potassium. On a procédé de 2 en 2 heures à une application de cette solution qu'on a laissé sécher. La rouille formée a été enlevée par lavage.

A travers le serpentín ainsi préparé on a fait passer à titre d'agent de chauffage et de réfrigération de la vapeur surchauffée sous une pression relative de 12 atm. Après avoir fait passer à travers le four pendant 24 heures et à une température de 394° C. uniquement de l'hydrogène sous une pression relative de 100 atm. on y a ensuite fait passer sans interruption pendant 17 jours un mélange de 50 % d'oxyde de carbone et de 50 % d'hydrogène sous une pression de 100 atm. à raison de 2 m<sup>3</sup> par heure pour une température de réaction de 368 à 412° C. On a obtenu par heure 1 m<sup>3</sup> de gaz final renfermant 127 gr. d'huile et d'hydrocarbures volatils. La composition du gaz final a été la suivante :

CO<sup>2</sup>, 36,9 % ;  
C<sup>n</sup>H<sup>m</sup>, 3,9 % ;  
CO, 15,3 % ;  
H<sup>2</sup>, 20,9 % ;  
C<sup>n</sup>H<sup>2n</sup>, 5,2 % ;  
CH<sup>4</sup>, 13,9 % ;  
N<sup>2</sup>, 3,9 %.

La surface du catalyseur était de 2.000 cm<sup>2</sup>, c'est-à-dire que la charge était de 1 litre par cm<sup>2</sup> et par heure.

#### RÉSUMÉ :

1° Procédé pour transformer les oxydes du carbone au moyen d'hydrogène, consistant à employer comme catalyseurs des pièces d'appareillage en métal dont la surface entrant en contact avec les gaz réagissants, est décapée, le cas échéant en présence d'activateurs, ces pièces étant en même temps balayées intérieurement ou extérieurement par un milieu chauffant ou réfrigérant ;

2° Le décapage s'effectue en employant l'électrolyse en milieu acide, neutre, ou alcalin;

3° Le décapage s'effectue au moyen de gaz ou de vapeurs;

4° On emploie simultanément ou successivement divers modes de décapage.

Société dite :

L. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

BLATT.