

MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE ET DES COMMUNICATIONS.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

**BREVET D'INVENTION.**

Gr. 15. — Cl. 3.

N° 892.974

**Procédé pour produire des mélanges d'hydrogène et d'oxyde de carbone à partir d'hydrocarbures.**

Société dite : L. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 30 mars 1943, à 14<sup>h</sup> 25<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 17 janvier 1944. — Publié le 25 mai 1944.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 19 juillet 1940. — Déclaration du déposant.)

Il est connu de faire réagir des hydrocarbures, en particulier gazeux, au moyen d'oxygène ou de gaz en contenant, par exemple d'air, le cas échéant avec adjonction  
5 simultanée de vapeur d'eau, en présence de catalyseurs disposés à demeure pour obtenir des mélanges d'hydrogène et d'oxyde de carbone. Comme substances agissant catalytiquement on envisage alors entre autres  
10 des substances réfractaires comme par exemple la magnésie, la chromite, la terre réfractaire, etc.; elles peuvent en outre être additionnées de métaux, de préférence appartenant au groupe du fer, par exemple de  
15 nickel.

Au cours de la réaction une partie des hydrocarbures réagit avec de l'oxygène pour former directement de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène; une autre partie réagit avec  
20 la vapeur d'eau formée au cours de la réaction ou ajoutée pour former les mêmes gaz.

Pour la mise en œuvre pratique du procédé il importe d'une part qu'on puisse opérer à  
25 des températures relativement peu élevées avec un taux de transformation satisfaisant, même lorsque la matière première contient des poisons de catalyseur comme par exemple du soufre, et d'autre part qu'on évite  
30 une obstruction des passages des gaz par

du noir de fumée même si l'on emploie de faibles quantités d'oxygène ou de vapeur d'eau.

Or on a trouvé qu'on peut réaliser de façon particulièrement avantageuse la réaction pré- 35 citée à condition de saturer dans une large mesure les matières premières, avant qu'elles entrent en contact avec les catalyseurs disposés à demeure et à peu près à la température de la réaction, c'est-à-dire aux envi- 40 rons de 1.000° C. et au-dessus, au moyen de vapeurs de métaux du groupe du fer.

Dans la pratique on opérera par exemple comme suit :

On remplit le récipient de réaction, de 45 manière connue en soi, de catalyseurs tels qu'on les a indiqués par exemple au début; au-dessus et au-dessous de la chambre du catalyseur on met de l'oxygène ou des gaz en contenant en présence des hydrocarbures à 50 température élevée, auquel cas la réaction s'amorce et s'accompagne d'un fort dégagement de chaleur. Avant que les gaz ainsi portés à haute température entrent en contact avec la couche de catalyseur on les 55 fait passer par exemple sur des barreaux de fer ou à travers des grilles de fer, qui eux-mêmes peuvent être aussi portés à haute température. Le fer dégage alors en permanence des vapeurs en quantité telle que le 60

courant gazeux en est saturé lorsqu'il pénètre dans la couche de catalyseur. Il est nécessaire de remplacer ou d'avancer de temps à autre de l'extérieur le barreau de fer ou la grille de fer au fur et à mesure de son usure.

On peut aussi introduire d'autre manière la vapeur de métal dans les matières premières, par exemple en injectant dans les gaz qui pénètrent dans le récipient de réaction de petites quantités d'une solution d'un sel de fer, ou en introduisant dans le courant gazeux des composés du fer volatilisables formant à chaud de la vapeur métallique, comme par exemple du ferro-carbonyle.

On peut très facilement se convaincre de la grande efficacité du présent mode opératoire en injectant dans les gaz d'alimentation d'un récipient de réaction qu'on aura tout d'abord fait fonctionner durant un certain temps sans application de la mesure suivant l'invention de minimes quantités d'une solution d'un sel de fer. La résistance du récipient de réaction diminue alors subitement, car grâce à l'effet du complément introduit les dépôts de carbone disparaissent immédiatement; il est alors possible d'obtenir le même taux de transformation à une température inférieure de 100° C.

Pour produire la vapeur métallique on peut aussi employer du cobalt ou du nickel ou des composés de ces métaux.

*Exemple 1.* — Dans un four rempli d'un catalyseur à base de nickel et de magnésie faire réagir 176 m<sup>3</sup> d'un gaz de cokerie chargé de soufre et composé de 56 % d'hydrogène, de 26 % de méthane, de 8 % d'azote, de 7 % d'oxyde de carbone et de 3 % d'anhydride carbonique avec 40 m<sup>3</sup> d'oxygène et 44 kg. de vapeur d'eau. Dans la flamme qui se forme à l'entrée du four en amont de la couche de catalyseur introduire sans interruption 4 gr. par heure de fer sous forme de ferro-carbonyle, qui se décompose immédiatement en formant de la vapeur métallique. Pour une température d'environ

990° C. à la sortie du four on obtient un mélange gazeux composé principalement d'oxyde de carbone et d'hydrogène et ne contenant plus que 0,35 % de méthane. Même après une longue durée de fonctionnement on ne constate aucune obstruction du four. Si l'on réduit à la moitié la quantité de fer ajoutée on constate une légère élévation de la résistance du four, et si l'on interrompt complètement l'adjonction de fer il est impossible de continuer à faire fonctionner le four avec les quantités d'oxygène et de vapeur d'eau indiquées, car il ne tarde pas à s'obstruer complètement.

*Exemple 2.* — En opérant dans les mêmes conditions que celles qu'on a indiquées à l'exemple 1, avec cette différence qu'on dispose une plaque de fer perforée en amont de la couche de catalyseur et qu'on n'ajoute pas de ferro-carbonyle, on obtient les mêmes résultats pour une température d'environ 1.050° C. à la sortie du four. Lorsqu'on arrête le four après un fonctionnement prolongé et qu'on enlève la plaque de fer fortement corrodée par la consommation de fer, la teneur en méthane du gaz final s'élève lorsqu'on remet le four en service dans les mêmes conditions, et ce dernier ne tarde pas à s'obstruer.

#### RÉSUMÉ.

Procédé pour produire des mélanges d'hydrogène et d'oxyde de carbone à partir d'hydrocarbures de préférence gazeux par combustion incomplète au moyen d'oxygène ou de gaz en contenant, en présence de catalyseurs disposés à demeure, le cas échéant avec adjonction de vapeur d'eau, consistant à charger les matières premières, avant leur entrée en contact avec le catalyseur et à des températures d'environ 1.000° C. et plus, de vapeurs de métaux appartenant au groupe du fer.

Société dite : I. G. FARBENINDUSTRIE  
AKTIENGESELLSCHAFT.

Par représentation :  
Bléttz.