

## Procédé pour l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone.

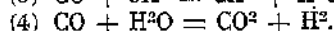
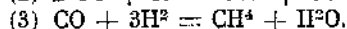
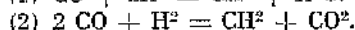
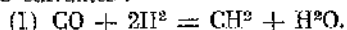
Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 28 février 1949, à 16<sup>h</sup> 47<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 9 avril 1952. — Publié le 25 juin 1952.

(Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7, de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.)

On sait que l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, suivant le genre de catalyseur et le gaz de synthèse, a lieu avec un rapport d'utilisation oxyde de carbone-hydrogène oscillant dans un intervalle déterminé. Ces oscillations sont conditionnées par le fait que la transformation totale est le résultat d'une série de réactions isolées différentes et se produisant avec une importance variable, parmi ces réactions les plus importantes sont les suivantes :



En général, dans l'hydrogénation de l'oxyde de carbone avec des catalyseurs au cobalt dans la synthèse Fischer-Tropsch, c'est la première de ces réactions qui est prédominante, tandis que la formation de méthane et de gaz carbonique est absolument indésirable.

La première équation n'est valable que pour la formation de radicaux  $\text{CH}^2$ . La réunion de plusieurs de ces radicaux pour former des hydrocarbures à haut poids moléculaire, ne devrait donner naissance qu'à des oléfines, mais comme l'ont montré les recherches entreprises jusqu'ici, la teneur en oléfine des produits primaires, dans la synthèse à la pression normale et à des pressions moyennes, est relativement faible. Bien plus, les paraffines prédominent, de telle sorte que par hydrogénation de l'oléfine il y a une consommation supplémentaire d'hydrogène, ce qui n'apparaît pas dans la première équation indiquée.

Tous les techniciens savent ce que l'on appelle rapport de traitement ou d'utilisation et qui est essentiel pour caractériser le rapport général C : H résultant du rapport individuel C : H de tous les produits formés non compris le méthane. On entend par là le nombre d'atomes d'hydrogène pour chaque atome de carbone ou le nombre de molécules d'hydrogène pour chaque molécule d'oxyde de car-

bone utilisé effectivement dans la synthèse. Le calcul de ce rapport d'utilisation, dans la synthèse avec les catalyseurs au cobalt, révèle que pour un atome de carbone on utilise environ 2,13-2,15 atomes d'hydrogène. Cette valeur correspond environ au rapport hydrogène-oxyde de carbone qui est présent dans le gaz de synthèse. Les chiffres valables en général pour le rapport CO : H<sup>2</sup> oscillent entre 1:2,00 et 1:2,20 conformément au brevet allemand n° 744.184 de la demanderesse (du 30 mars 1945).

Avec ces rapports employés en pratique, il se produit comme réaction secondaire indésirable, de la synthèse, une certaine formation de gaz carbonique. Jusqu'ici on a considéré cette formation de gaz carbonique comme une propriété indésirable des catalyseurs employés. En réalité, cette formation de gaz carbonique, lors de transformations hautement indésirables dans l'industrie, est une conséquence du fait que, pour l'ensemble des hydrocarbures formés, l'hydrogène n'est présent qu'en quantité insuffisante. Jusqu'ici, on n'a pas assez envisagé le fait que, dans l'hydrogénation de l'oxyde de carbone, il se produit une quantité plus ou moins grande de méthane, pour la formation duquel (d'après l'équation 2 ci-dessus) on consomme trois molécules d'hydrogène pour une molécule d'oxyde de carbone. Étant donné que, lorsqu'on emploie des catalyseurs au cobalt, la quantité de méthane formé est en général comprise entre 10 et 20 % de la totalité de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène transformés, le rapport d'utilisation dans la synthèse n'est pas considérablement supérieur au rapport employé en pratique de 1 CO pour 2 à 2,2 H<sup>2</sup>.

Dans le cas d'une proportion de méthane formé de 15 %, il faut, pour la formation d'hydrocarbures à poids moléculaire plus élevé (normalement obtenu dans les conditions habituelles de travail, à partir d'un gaz de synthèse contenant en volume une partie d'oxyde carbone pour 2,05 parties d'hy-

drogène) que 8,5 % de l'oxygène de l'oxyde de carbone décomposé quittent le four de synthèse sous forme de gaz carbonique; en effet, il n'y a pas suffisamment d'hydrogène présent pour la transformation de cette quantité d'oxygène en eau. Ceci n'est valable, évidemment, que pour les taux de transformation supérieurs à 50 %, les seuls pris en considération dans l'industrie.

Or, on a trouvé que, dans l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone en présence de catalyseur au cobalt, à la pression ordinaire ou sous des pressions supérieures, la formation indésirable de gaz carbonique peut être diminuée si l'on maintient constant un rapport  $\text{CO}:\text{H}^2$  qui correspond, au moins sensiblement, à la quantité d'hydrogène nécessaire pour que l'oxygène de l'oxyde de carbone soit transformé exclusivement en eau.

Le rapport  $\text{CO}:\text{H}^2$  nécessaire pour la formation exclusive d'eau, peut se calculer simplement d'après les réactions bien connues. Si, par exemple, dans une synthèse avec des catalyseurs au cobalt il se forme des hydrocarbures à poids moléculaire plus élevé de composition normale (à l'exception de méthane), hydrocarbure dont la formule brute donne une valeur moyenne  $\text{C}^n\text{H}^{2,15}$ ; et si la formation de méthane, à la température et à la vitesse d'admission de gaz, auxquelles se fait la synthèse, s'élève à 20 %, la synthèse exige, si l'on ne veut pas de gaz carbonique, un gaz contenant 1 CO pour 2,23  $\text{H}^2$ .

Comme les recherches l'ont confirmé, on peut diminuer la formation indésirable de gaz carbonique d'une manière très poussée et même pratiquement l'empêcher, si on maintient un rapport  $\text{CO}:\text{H}^2$  au-dessus de 2,20 et de préférence de 2,3 à 2,5.

On sait qu'avec un excès croissant d'hydrogène dans le gaz de synthèse à traiter, la formation de méthane diminue, et que cette formation de méthane peut être réduite par abaissement de la température de synthèse. En conséquence, on s'efforcera suivant l'invention de travailler aux températures de synthèse les plus basses possibles. Aux vitesses d'admission des gaz habituelles, l'abaissement de la température de réaction est limité par le fait qu'à des températures trop basses, les rendements diminuent. On sait, d'autre part, qu'une diminution de la charge de gaz qui est, en général, pour un volume de catalyseur, de 100 volumes de gaz de synthèse, la température de réaction peut être abaissée d'une façon importante. Malgré cela, on ne pouvait prévoir comment seraient les proportions lors que l'on travaillerait en abaissant la charge et, par suite, à des températures plus basses en employant des gaz de synthèse présentant suivant l'invention un rapport  $\text{CO}:\text{H}^2$  supérieur à 2,2.

D'une manière tout à fait surprenante, on a trouvé que, même avec les gaz riches en hydro-

gène suivant l'invention utilisés avec un abaissement de la charge de gaz atteignant la moitié de la charge habituelle et même moins, c'est-à-dire jusqu'à 1:50, il n'y aurait pas, malgré la richesse en hydrogène des gaz de synthèse, une formation accrue de méthane. Au contraire, on a trouvé que, avec une diminution de la charge de 1:100 jusqu'à par exemple 1:50 et, par suite, à des températures de réaction inférieures de 10 à 15 % aux températures usuelles pour un taux de transformation de 70 à 90 %, il ne se formait que 4 à 8 % de méthane.

Outre les avantages d'une formation moindre aussi bien de gaz carbonique que de méthane, l'emploi suivant l'invention de gaz de synthèse riches en hydrogène en liaison avec une charge de gaz moindre offre l'avantage de rendements élevés en hydrocarbure à haut poids moléculaire avec point d'ébullition supérieur à 320° C. Ce résultat est, du point de vue économique, particulièrement recherché, car les hydrocarbures à haut poids moléculaire ne peuvent être préparés qu'à des prix notablement plus élevés que les hydrocarbures à bas poids moléculaire. Dans le cas d'un abaissement de la charge de gaz à 50 % de la charge usuelle, on peut obtenir, avec un rapport  $\text{CO}:\text{H}^2$  suivant l'invention, une augmentation du rendement en hydrocarbure à haut poids moléculaire atteignant environ le double et même davantage.

Un autre avantage consiste en ce que, avec un rapport  $\text{CO}:\text{H}^2$  suivant l'invention et un mode opératoire à plusieurs phases, on dispose dans la deuxième et dans la troisième phase également, d'un gaz qui correspond au rapport de traitement effectif de cette phase, tandis que jusqu'ici on disposait dans la deuxième et dans la troisième phase d'un gaz à richesse croissante en oxyde de carbone. Ainsi, jusqu'ici, il était nécessaire d'opérer à des températures de synthèse plus élevées et, par suite, de prendre en considération non seulement l'augmentation de la formation de méthane, mais aussi le danger de séparation de carbone.

*Exemple 1.* — Sur un catalyseur constitué de 100 parties de cobalt, 15 parties d'oxyde de thorium et de 100 parties de kieselguhr, qui avait été réduit à 400° C pendant 60 minutes avec de l'hydrogène et possédait une valeur de réduction de 61; on a fait passer, à 170° C, un gaz de synthèse constitué de 25,3 % de CO, 58,0 d' $\text{H}^2$ , ainsi que de petites quantités de gaz carbonique, méthane et azote, la charge de gaz de synthèse étant de 50 volumes par unité de volume de catalyseur.

Dans ces conditions, on a obtenu un taux de transformation de 82 % de  $\text{CO}:\text{H}^2$ , avec un rapport d'utilisation dans la synthèse de 1:2,28 et une formation de méthane atteignant environ 4 % de la totalité du  $\text{CO} + \text{H}^2$  transformé. Une analyse des produits formés indiquait une teneur de 30 %

environ en hydrocarbure bouillant au-dessus de 320°. On n'a pas pu déceler la formation de gaz carbonique.

*Exemple 2.* — Sur un catalyseur constitué de 100 parties de CO, 5 parties de ThO<sub>2</sub>, 10 parties MgO et 100 parties de kieselguhr qui avait été réduit à 400° C, pendant 60 minutes avec de l'hydrogène, et possédait ensuite une valeur de réduction de 54, on a fait passer un gaz de synthèse constitué de 25,3 % de CO, 53,1 de H<sub>2</sub>, ainsi que de petites quantités de gaz carbonique, méthane et azote. La charge de gaz de synthèse était de 50 volumes par volume de catalyseur.

Dans ces conditions, on a obtenu un taux de transformation de 32,1 % CO + H<sub>2</sub> avec un rapport d'utilisation dans la synthèse de 1 : 2,25 et une formation de méthane d'environ 6 % de la totalité du CO + H<sub>2</sub> transformé. Une analyse des produits formés indiquait une teneur de 28 % en hydrocarbure bouillant au-dessus de 320° C. Ici aussi, il n'y avait pas formation de gaz carbonique.

#### RÉSUMÉ.

La présente invention a pour objet un procédé

pour l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone en présence de catalyseur au cobalt, à la pression atmosphérique ordinaire ou à des pressions supérieures, procédé présentant les caractéristiques suivantes considérées isolément ou en combinaison :

1° On maintient dans le gaz de synthèse un rapport CO : H<sub>2</sub>, qui correspond au moins sensiblement à la quantité d'hydrogène nécessaire pour la transformation exclusive en eau de l'oxygène de l'oxyde de carbone :

2° On maintient un rapport CO : H<sub>2</sub> supérieur à 1 : 2,23, de préférence 1 : 2,30 à 1 : 2,50;

3° On travaille à des températures aussi basses que possible et au moins inférieures de 10 à 15 % aux températures habituelles;

4° On abaisse la charge de gaz jusqu'à 50 % de la charge habituelle, par exemple à 50 volumes de gaz de synthèse par volume de catalyseur.

Société dite :

RECHERCHES AKTIENGESELLSCHAFT.

Par production :

G. BEAU DE LOMÉNE, André ARMENGAUD et G. HOUSSARD.