



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

Sociétés dites : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT et LURGI GESELLSCHAFT FÜR WÄRMETECHNIK M. B. H. résidant en Allemagne.

Demandé le 10 mai 1950, à 13<sup>h</sup> 50<sup>m</sup>, à Paris.  
Délivré le 24 décembre 1952. — Publié le 11 mars 1953.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 4 juin 1949, au nom de Société dite :  
RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT. — Déclaration des déposants.)

Dans l'oxydation catalytique de l'oxyde de carbone avec certains catalyseurs du groupe du fer (cobalt, nickel), il est connu d'employer des gaz de synthèse qui renferment de l'acétylène ou d'autres hydrocarbures gazeux possédant une triple liaison. D'après le brevet allemand 764.165 du 28 février 1941, on obtient ainsi, avec des catalyseurs au cobalt, par exemple, des rendements élevés en oléfines. Dans une certaine mesure, les hydrocarbures acétyléniques ajoutés au gaz de synthèse peuvent être remplacés par de l'éthylène ou d'autres hydrocarbures ayant une double liaison. Jusqu'ici, on n'a pas utilisé des catalyseurs au fer pour le traitement de mélanges oxyde de carbone-hydrogène renfermant de l'acétylène.

La demanderesse a fait la constatation étonnante ci-après : dans le cas de catalyseurs au fer, en particulier de ceux qui ont été imprégnés avec des sels alcalins d'un acide non volatil, de préférence du phosphate de potassium et ou du silicate de potassium, et avec des gaz de synthèse contenant de l'acétylène, on obtient déjà à des températures inférieures, un taux de transformation suffisamment élevé. La teneur en acétylène doit être de 0,5—10%, en volume, de préférence 0,5—1%. L'abaissement de température que l'on peut obtenir est d'environ 20° C.

On sait que la température de synthèse, avec les catalyseurs au fer, est en rapport direct avec le débit de gaz par volume de catalyseur, et avec la formation d'hydrocarbures à haut poids moléculaire. On n'obtient des hydrocarbures à haut poids moléculaire en quantité plus grande que si l'on travaille à des températures plus basses. Dans ces conditions, le débit gazeux possible devient très faible et le taux de transformation de (CO + H<sub>2</sub>) dépasse à peine 40-50%. Des tem-

pératures plus élevées conduisent bien à un taux de transformation plus élevé, mais elles entraînent une formation plus grande de méthane et une diminution de la formation de paraffines.

En opérant suivant l'invention, c'est-à-dire avec addition de 0,5-10% d'acétylène, on peut obtenir, déjà à des températures de synthèse de 195-200° C., des taux de transformation de 65-70%, avec un taux de formation de méthane restant inférieur à 7%. Sans addition d'acétylène, on obtient à ces températures, un taux de transformation total de 40-50% seulement. A des températures plus élevées de 220-225° C., on atteint, il est vrai, un taux de transformation de 65-70%, mais il faut compter avec un taux de formation de méthane de 12-16%.

Le procédé suivant l'invention présente un autre avantage, à savoir : par suite de la température de synthèse inférieure, on obtient un rendement élevé en hydrocarbures à point d'ébullition supérieur à 320° C. Y compris les paraffines que l'on peut extraire du catalyseur, on obtient environ 30% d'hydrocarbures bouillant au-dessus de 320° C.

Non seulement pour les températures de marche, dans le cas de catalyseurs au fer, mais aussi pour l'augmentation progressive de la température de synthèse, la température peut, suivant le procédé de l'invention, être maintenue environ 20° C. plus basse que dans le cas où l'on n'ajoute pas d'acétylène. De cette manière, on a une augmentation notable de la durée de vie du catalyseur, car pour l'augmentation progressive de la température de synthèse, on dispose d'un intervalle de température plus grand d'environ 20° C.

Une imprégnation suffisante des catalyseurs au fer avec des sels alcalins d'un acide non volatil

est essentielle pour le mode opératoire suivant l'invention. La teneur en alcali (exprimée en  $K_2O$ ) peut être de l'ordre de 1-10% de  $K_2O$ , de préférence 3% de la teneur en fer.

L'acétylène ajoutée aux gaz de synthèse peut être remplacée par d'autres hydrocarbures gazeux possédant une triple liaison, par exemple par la vinylacétylène, l'allylène et composés analogues. Au lieu d'acétylène, on peut utiliser en partie des hydrocarbures ayant une double liaison par exemple l'éthylène.

*Exemple.*— A partir d'une solution de nitrates correspondants, on précipite, par une solution de carbonate de sodium, un catalyseur contenant 100 parties de fer et 5 parties de cuivre. Après un bon lavage on imprègne la bouillie de catalyseur précipitée avec de l'orthophosphate de potassium normal ( $PO_4H_3K$ ) de telle sorte que le catalyseur terminé contienne pour 100 parties de fer (Fe), 3 parties de  $K_2O$ . Le catalyseur final possède un degré de réduction correspondant à 40% de fer libre.

Lorsqu'on fait passer, par heure, sur un dm<sup>3</sup> de ce catalyseur 100 l. de gaz à l'eau (mesurés dans les conditions normales) on obtient, à une température de synthèse de 200° C., un taux de transformation ( $CO + H_2$ ) de 50-55%. Le taux de formation de méthane s'élève à environ 11% des produits de synthèse liquides. Y compris la quantité de paraffines obtenue en soumettant le catalyseur à une extraction, les produits de synthèse comportent environ 20% d'hydrocarbures bouillant au-dessus de 320° C.

Lorsqu'on traite avec le même catalyseur, à 200° C. et avec le même débit, du gaz à l'eau, contenant 1,5% en vol. d'acétylène, le taux de transformation s'élève alors à 70-72%. Le taux de formation de méthane s'abaisse à environ 7%. Les produits de synthèse, y compris les paraffines extraites du catalyseur, contiennent environ 30% d'hydrocarbures bouillant au-dessus de 320° C.

Le catalyseur précipité et séché est réduit à 250° C. avec un mélange hydrogène-azote

passant, sur le catalyseur à la vitesse de 1,4 m./sec., pendant 60 minutes. La vitesse du courant gazeux doit être comprise entre 1 et 2 m./sec.

#### RÉSUMÉ.

La présente invention a pour objet un procédé pour l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, avec utilisation de gaz de synthèse qui en plus d'oxyde de carbone et d'hydrogène, renferment de l'acétylène ou d'autres hydrocarbures gazeux possédant une triple liaison, procédé présentant les caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

1° On utilise comme catalyseurs des catalyseurs au fer, en particulier ceux qui ont été imprégnés avec des sels alcalins d'un acide non volatil, de préférence des phosphates alcalins et ou des silicates alcalins;

2° Les catalyseurs employés sont réduits pendant 60 minutes à 250° C. environ avec un mélange hydrogène-azote, avec une vitesse de courant gazeux de 1-2 m./sec. de préférence 1,4 m./sec.;

3° Les températures de synthèse sont inférieures d'environ 20° C. aux températures nécessaires, avec les mêmes catalyseurs, dans le cas de gaz de synthèse exempts d'acétylène;

4° Les gaz renferment, à côté de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, 0,5-10% de préférence 0,5-1%, d'acétylène ou d'autres hydrocarbures gazeux possédant une triple liaison;

5° Les catalyseurs sont imprégnés de sels alcalins d'un acide non volatil, de telle sorte que la teneur en alcali, calculée en  $K_2O$ , soit d'environ 3% de la teneur en fer;

6° L'acétylène ajoutée aux gaz de synthèse est, en partie, remplacée par de l'éthylène ou des hydrocarbures gazeux possédant une double liaison.

Sociétés dites :  
RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT  
et LURGT GESELLSCHAFT FÜR WÄRMETECHNIK M. B. H.

Par procuration :

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