

Procédé d'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone. (Invention : Herbert KÖLBEL et Paul ACKERMANN.)

Société dite : STEINKOHLBERGWERK RHEINPREUSSEN résidant en Allemagne.

Demandé le 28 septembre 1950, à 14^h 21^m, à Paris.

Déposé le 25 février 1953. — Publié le 19 mai 1953.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 28 octobre 1949. — Déclaration du déposant.)

L'invention concerne un procédé d'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone à l'état d'hydrocarbures aliphatiques ou de composés oxygénés en présence de catalyseurs en suspension dans un milieu liquide, de préférence en présence de catalyseurs au fer.

Il est connu que l'hydrogénation de l'oxyde de carbone peut s'effectuer en présence de suspensions du catalyseur et d'huile qui contiennent de 10 à 50% en poids de fer, le débit horaire du gaz de synthèse étant compris entre 10 et un peu plus de 100 m³ normaux (sous les conditions normales de température et de pression) par m³ de la suspension de catalyseur et d'huile. La chambre de catalyse est mal utilisée avec ce débit relativement faible du gaz de synthèse, car on obtient au plus 400 kg par vingt-quatre heures des produits de synthèse, rapportés au volume en mètre-cube de la chambre de catalyse.

Or, suivant l'invention, on obtient une augmentation très notable du rendement volumétrique par unité de temps par rapport aux rendements antérieurement connus, accompagnée d'une augmentation supplémentaire du rendement en produits utilisables, ces rendements étant rapportés à l'unité de volume du débit de gaz de synthèse ainsi qu'à l'unité de poids du catalyseur employé, en choisissant le débit du gaz de synthèse de façon telle qu'avec une concentration du catalyseur comprise entre 50 et 500 gr de métal de catalyse par litre de suspension et une grosseur des grains de catalyseur comprise entre 0,002 et 1 mm, ce débit exprimé en litres par heure et par litre de la suspension de catalyse soit de 10 à 30 fois plus grand que la teneur p. 100 en poids de la suspension en métal de base du catalyseur, en faisant correspondre la pression de synthèse

comprise entre 3 et 150 atm, au débit volumétrique horaire du gaz de synthèse exprimé en litres normaux par litre de la suspension de catalyse, de façon telle que le débit volumétrique horaire du gaz de synthèse comprimé soit compris entre 5 et 100 litres par litre de suspension du catalyseur sous pression et que le volume du mélange de gaz de synthèse et de la suspension du catalyseur soit ainsi constant et soit de 40 à 100% supérieur à celui de la suspension.

Dans ces conditions, les deux phases huile et gaz forment en fait un système stable des éléments mélangés d'une manière particulièrement intime, ainsi qu'il ressort de la figure 1a du dessin ci-joint. Lorsque le débit du gaz est inférieur au débit suivant l'invention et correspondant à la figure 1a, les diverses bulles de gaz traversent rapidement la colonne de liquide de bas en haut séparément et indépendamment l'une de l'autre. Leur vitesse ne dépend dans ce cas que des facteurs connus suivants : grosseur des bulles, différence de densité du liquide et du gaz, viscosité et tension superficielle du liquide. Le système liquide-gaz contient ainsi au maximum 10 vol.% de gaz. Si, en augmentant davantage le débit du gaz, on dépasse le débit minimum défini suivant l'invention, le volume du système liquide-gaz augmente brusquement de 40-70% et reste constant lorsqu'on augmente encore le débit de gaz, figure 1b. On observe alors ce qui suit : toutes les bulles de gaz ont exactement la même grosseur, elles ne sont plus séparées l'une de l'autre que par de minces couches de liquide et avancent dans le sens vertical à une vitesse qui n'est qu'une fraction de la vitesse des bulles de même grosseur du système de la figure 1a. Elles sont fortement tirillées de droite et de gauche dans une direction plus

horizontale. Le volume du système liquide-gaz se compose à cet état de 35 à 50% de bulles de gaz. La suspension flotte en quelque sorte à l'état de fine division entre les bulles de gaz.

L'effet exercé par cet état sur l'hydrogénation de l'oxyde de carbone est tout à fait surprenant. Il se manifeste de la manière la plus frappante par le fait qu'en commençant avec un faible débit de gaz, le degré de transformation de CO, d'abord modéré, augmente brusquement à près de 100%, puis, même si les autres conditions restent les mêmes et si le débit de gaz augmente encore et devient un multiple de sa valeur, ce degré conserve la même valeur. On remarquera que l'état flottant décrit ci-dessus des phases liquide et gazeuse est très différent de l'état mousseux du fait que les bulles de gaz conservent toujours une forme sensiblement sphérique, que par suite l'épaisseur de la couche de liquide entre les bulles de gaz est variable et que les deux phases sont en mouvement l'une par rapport à l'autre. Au contraire, dans la mousse, les bulles de gaz se compriment sous forme de polyèdres et sont séparées l'une de l'autre par une pellicule de liquide d'épaisseur constante qui, de plus, se déplace avec les bulles de gaz dans la même direction.

Si on augmente le débit de gaz en le rendant supérieur aux limites établies suivant l'invention, le système des phases liquide-gazeuse se détruit peu à peu, du fait que les bulles de gaz se réunissent en nombre de plus en plus grand et se crevent rapidement en montant (barbotage) figure 1c de sorte qu'il s'établit une stratification du gaz et du liquide. En même temps, le degré de transformation du gaz diminue brusquement.

Bien que, suivant l'invention, on obtienne un degré de transformation total du gaz, indépendamment de la pression de synthèse et de la concentration du catalyseur, il est possible, en augmentant la concentration du catalyseur qui, suivant l'invention, va de pair avec l'augmentation du débit de gaz et de la pression de synthèse, d'augmenter le rendement volumétrique par unité de temps, rapporté au volume en mètre-cube de la chambre de catalyse, jusqu'à une valeur de 4.000 kg de produits de synthèse par vingt-quatre heures.

Avec une tonne de fer contenue dans le catalyseur, on obtient pendant la totalité de la durée utile du catalyseur, soit environ quatre-vingt-dix jours, en moyenne 700 tonnes de produits de synthèse.

Il n'existait jusqu'à présent aucun procédé d'hydrogénation de l'oxyde de carbone connu permettant d'obtenir des hydrocarbures supérieurs sans production concomitante de quan-

tités parfois notables de méthane sous forme de sous-produit. Au contraire, il ne se forme pas de quantité appréciable de méthane par le procédé suivant l'invention. Ce résultat est complètement nouveau et surprenant. On a considéré jusqu'à présent d'une manière générale la formation du méthane comme inévitable et on s'est efforcé de s'y opposer en maintenant basse et très constante la température de synthèse.

Les avantages du procédé suivant l'invention consistent donc à mettre à profit l'action particulière exercée par une température de synthèse élevée et qui consiste dans une augmentation de la vitesse de la réaction et la formation en majeure partie d'hydrocarbures de faible poids moléculaire, fortement insaturés et fortement isomérisés, sans que la formation du méthane ou la séparation du carbone fassent diminuer sensiblement les rendements très élevés en produits de synthèse par mètre-cube de gaz de synthèse.

La température à laquelle s'effectue l'opération par le procédé suivant l'invention peut donc, à l'encontre de tout ce que l'on sait jusqu'à présent, être maintenue à une valeur de 10 à 70°C supérieure à celle qui est nécessaire à une transformation complète du gaz, étant donné que, par ce procédé, la formation du méthane ou la séparation du carbone nuisible à l'activité du catalyseur sont supprimées ou atténuées, même à une température sensiblement plus élevée. La limite supérieure de température est déterminée par la condition d'après laquelle la proportion d'huile de la suspension ne doit pas diminuer du fait de sa décomposition, ce qui paraît se produire à une température maximum d'environ 360°C.

De préférence, l'augmentation de volume suivant l'invention du mélange de bulles de gaz et de la suspension du catalyseur est maintenue dans les conditions de la synthèse par des additions qui agissent sur la tension superficielle, telles que des sels alcalins et d'aluminium des acides gras, par exemple le palmitate, stéarate ou oléate de sodium ou d'aluminium, la pyridine, ainsi que les esters à points d'ébullition plus élevés, en particulier ceux des acides minéraux, tels que les esters de l'acide sulfurique.

Suivant l'invention, on obtient aussi avec des gaz de synthèse riches en hydrogène une utilisation pratiquement complète de l'oxyde de carbone dans la synthèse et des rendements volumétriques maxima en produits, en abrégant la durée de contact entre le catalyseur et le gaz à savoir en déterminant le coefficient de débit horaire d'après le rapport entre l'hydrogène et l'oxyde de carbone du gaz de synthèse c'est-à-dire en faisant circuler suivant l'invention

les gaz riches en hydrogène, contenant par exemple deux parties de H^2 pour une partie de CO, à une vitesse volumétrique jusqu'à 15 fois plus grande que les gaz riches en CO contenant par exemple une partie de H^2 pour deux parties de CO, soit en faisant circuler les gaz dans un circuit en recyclant une partie du gaz résiduel, soit en effectuant la synthèse en plusieurs étages. En tenant compte en outre des facteurs qui exercent une influence sur les proportions de H^2 : CO, tels que la pression, la température, l'état du catalyseur et le débit du gaz frais, on a constaté qu'il y a lieu de donner au rapport entre le gaz de recyclage et le gaz frais une valeur de 2 à 5 fois plus grande qu'aux proportions de H^2 : CO dans le gaz frais.

On sait que les catalyseurs d'activité particulièrement forte sont les oxydes de fer préparés à partir d'autres composés du fer, par exemple des sels de fer, dans des conditions de fabrication particulièrement modérées. Les catalyseurs d'oxydes de fer actifs préparés de cette manière catalysent donc l'hydrogénation de l'oxyde de carbone même à température relativement basse, pour obtenir des hydrocarbures. Mais, pour préparer des produits de synthèse à bas points d'ébullition riches en oléfines et isohydrocarbures, il y a lieu d'opérer suivant l'invention à une température de synthèse plus élevée, comprise entre 280 et 320°C. Les catalyseurs qui conviennent à la synthèse à température élevée en raison de leur faible sensibilité à l'action de la chaux sont les matières premières industrielles suivantes : battitures, résidus d'oxyde de fer de la décomposition alcaline de la bauxite, poudre de fer et limaille de fer. Parmi les composés du fer naturels, c'est-à-dire les minéraux, on peut employer à titre de catalyseur : l'oxyde magnétique, l'hématite rouge (fer oligiste), le minerai de fer brun (simonite), le minerai de fer en aiguilles, la goéthite, le mica rougeâtre, la limonite, le fer apathique, etc.

Lorsque les catalyseurs de la synthèse suivant l'invention sont complètement exempts dans le milieu liquide d'agents activants ou ne consistent pratiquement qu'en fer ou composés de fer, on y ajoute de préférence suivant l'invention des substances activantes connues en soi, dont la proportion ne doit cependant pas dépasser 1% en poids du fer contenu dans le catalyseur. Une substance activante connue est par exemple le cuivre.

Pour augmenter encore l'activité des catalyseurs, on y ajoute certaines proportions de composés alcalins qui dépendent de la nature des produits de synthèse qu'on désire obtenir.

Pour transformer le catalyseur vierge à l'état de composé oxydé en catalyseur prêt à être uti-

lisé, on peut le traiter suivant l'invention dans l'appareil de synthèse en présence de l'huile, à une température de 10 à 50°C supérieure à celle de la synthèse ultérieure, par l'oxyde de carbone ou des gaz contenant principalement de l'oxyde de carbone sous une pression de 2 à 11 atm et de préférence de 3 atm qu'on fait circuler à une vitesse volumétrique horaire de plus de 100 m³ normaux de gaz par mètre-cube de la suspension de catalyse. On obtient par ce traitement un catalyseur très actif, en raison de l'éclatement des grains à l'état de fine division et de répartition uniforme.

Etant donné qu'au cours de l'opération de synthèse continue, la température de synthèse tend dans la plupart des cas à atteindre progressivement la température d'activation initiale, le procédé suivant l'invention permet d'activer du catalyseur frais au cours de l'opération de synthèse. Si on fait arriver le catalyseur oxygéné frais, de préférence déjà en suspension dans l'huile, d'une manière continue ou par intermittence dans la chambre de réaction, ce qui s'effectue de préférence du côté de l'admission des gaz, et si on évacue dans la même mesure une quantité correspondante de la suspension usée, il est possible de réaliser une synthèse continue illimitée dans le temps et constante au point de vue de la production. Bien entendu, on peut introduire dans la chambre de réaction au lieu du catalyseur frais non activé, du catalyseur frais activé ou du catalyseur usé régénéré. Dans tous les modes d'alimentation de la chambre de synthèse la teneur en alcali du catalyseur frais introduit est de préférence suivant l'invention un peu plus forte que celle du catalyseur qui s'y trouve déjà. On compense par ce moyen suivant l'invention la perte d'alcali qui résulte de l'évacuation de la suspension, et on fait ainsi en sorte que la fraction des hydrocarbures à plus de C₇ par rapport au rendement total reste constante, même pendant une période de fonctionnement prolongée. Indépendamment du fait qu'à l'encontre des procédés de synthèse en présence de catalyseurs secs, l'évacuation et le renouvellement des éléments de synthèse ne donnent lieu qu'à une interruption de très courte durée de l'opération de synthèse par le procédé de suspension dans l'huile, le procédé décrit ci-dessus d'éclusage progressif du catalyseur présente un autre avantage important en raison de la suppression de toute interruption dans la marche de l'opération.

Lorsque la synthèse s'effectue en plusieurs étages, on introduit la suspension de catalyseur par le procédé décrit d'un étage à l'autre en sens inverse du gaz de synthèse frais.

Le procédé suivant l'invention permet d'obte-

nir par mètre cube de $\text{CO} + \text{H}^2$ une quantité de 180 à 195 gr d'hydrocarbures, dont les propriétés peuvent varier entre des limites étendues en fonction des conditions de fonctionnement et du catalyseur qui peuvent être choisis suivant l'invention. Par exemple, on peut préparer des produits qui se composent principalement d'oléfines en $\text{C}^3\text{-C}^8$ avec une proportion notable d'isohydrocarbures ou d'hydrocarbures solides à la température ambiante, à chaînes plus ou moins ramifiées et à faible ou forte teneur en oléfines.

Pour préparer les gaz de synthèse dans lesquels la teneur en CO doit être supérieure à la teneur en H^2 , il convient de faire revenir dans l'opération de préparation des gaz l'anhydride carbonique qui se forme en grande quantité avec les gaz de cette nature sous forme de sous-produit au cours de la synthèse.

Exemple 1. — On fait passer dans un tube de réaction vertical de 20 cm de diamètre et dont la paroi de 700 cm de hauteur peut être chauffée ou refroidie, 10 à 15 m³ normaux par heure d'un gaz formé de 3 parties de CO et de 2 parties de H^2 , dans une suspension d'un catalyseur contenant 10 kg de fer, 40 gr de Cu et 100 gr de K_2CO_3 en grains d'une grosseur de 0,05 mm, dans 90 kg d'huile de synthèse à points d'ébullition compris entre 300 et 320°C, pendant vingt heures à 280°C et sous une pression de gaz de 12 atm.

Il se produit une synthèse intense d'hydrocarbures vers la fin de cette période. En continuant à employer un gaz de synthèse de même composition, on modifie les conditions pour les adapter à la marche en synthèse en abaissant la température à 258°C, élevant la pression du gaz à 25 atm, et en réglant le débit de gaz frais à 25 m³ normaux par heure. La suspension de catalyseur et d'huile forme alors avec les bulles de gaz qui montent relativement lentement un système stable à trois phases, dont le volume est d'environ 60% plus grand que celui d'une suspension dans laquelle le gaz ne passe pas. Dans ces conditions, le degré de transformation de l'oxyde de carbone atteint 96-97%. Il se forme 183 gr de produits de synthèse par mètre cube normal du mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène.

La composition des produits de synthèse est la suivante :

	POIDS
	%
Méthane + éthane	3
Hydrocarbures en C^3 et C^4	21
Hydrocarbures liquides jusqu'à 180°C	55
Hydrocarbures liquides entre 180-320°C	17
Paraffine au-dessus de 320°C	4

Le pouvoir antidétonant de la fraction de 20-150°C correspond à un indice d'octane de 72 (procédé du moteur).

Les hydrocarbures en $\text{C}^3 + \text{C}^4$ sont insaturés à 80%. La teneur en oléfines des produits liquides est comprise entre 78 et 82% et la teneur en alcools est de 2%.

Si, les autres conditions de fonctionnement restant les mêmes, on fait passer au lieu de 25 m³ normaux par heure de gaz de synthèse, une quantité sensiblement inférieure à 10 m³ normaux, le système à trois phases de catalyseur-huile-gaz se détruit et le système à deux phases catalyseur-huile se reforme, son volume n'étant que de quelques centièmes plus grand que celui de la suspension dans laquelle le gaz ne passe pas. En même temps que le volume diminue, le degré de transformation du CO diminue à 70% et la proportion des hydrocarbures en $\text{C}^1 + \text{C}^2$ par rapport à la quantité totale de produits augmente en même temps à 7%.

Exemple 2. — On broie un oxyde de fer (préparé en précipitant le III-nitrate de fer, en le lavant et le séchant rapidement et qui contient 0,5% de cuivre et 0,8% de K_2CO_3) en présence d'un poids triple d'huile de synthèse, en grains d'une grosseur inférieure à 0,05 mm. On mélange cette suspension de catalyseur et d'huile à 280°C dans une chambre de réaction cylindrique d'assez grande hauteur avec une quantité d'huile de synthèse à points d'ébullition compris entre 300 et 340°C et suffisante pour obtenir une suspension contenant 20% de fer. On traite cette suspension à 280°C par 100-200 m³ normaux par heure d'oxyde de carbone par mètre cube du volume de la suspension, sous une pression de 2 atm et pendant dix-huit heures. Une fois cette activation terminée, on fait passer à une température initiale de 250°C et par heure 300 m³ normaux de gaz de synthèse contenant 38% d'oxyde de carbone et 50% d'hydrogène dans 1 m³ de suspension, la pression du gaz étant de 20 atm. On fait repasser dans la chambre de réaction une partie du gaz résiduel sortant de la chambre de réaction, sans détente et après séparation des produits de la réaction qui se séparent spontanément à une température de 30 à 50°C, en même temps que le gaz de synthèse frais. On maintient à cet effet un rapport en volume de 3 parties de gaz de recyclage pour 1 partie de gaz frais. Le degré de transformation de l'oxyde de carbone est de 92% et celui de l'hydrogène de 87%. On obtient par mètre cube normal du mélange de $\text{CO} + \text{H}^2$ 172 gr de produits de composition suivante :

6% d'hydrocarbures en $\text{C}^1\text{-C}^2$;
74% d'hydrocarbures en $\text{C}^3 + \text{C}^4$ et d'hydro-

carbures d'essence à point d'ébullition final de 200°C et 17% d'hydrocarbures à points d'ébullition supérieurs à 200°C.

Les hydrocarbures d'essence et en C³ + C⁴ contiennent de 76 à 84% d'oléfines.

Pour maintenir un débit de gaz d'au moins 90% en moyenne, on évacue progressivement le catalyseur de la chambre de catalyse à partir d'une durée de marche d'environ cinq cents heures et on le remplace par une quantité correspondante de catalyseur frais ou régénéré de façon que la durée moyenne de séjour du catalyseur dans la chambre de catalyse soit d'environ neuf cents heures. L'échange du milieu liquide a lieu sensiblement dans les mêmes conditions que pour le catalyseur. On sépare de l'huile le catalyseur sortant de la chambre de catalyse et on peut le réintroduire après une simple régénération, par exemple par extraction dans la chambre de synthèse.

On compense la diminution de la teneur en alcali dans la chambre de synthèse, qui résulte de l'évacuation d'une partie de la suspension, en augmentant en conséquence la teneur en alcali du catalyseur à réintroduire dans cette chambre.

Exemple 3. — On prépare de l'oxyde de fer actif qui se prouve presque amorphe à l'examen aux rayons X en précipitant une solution de III nitrate de fer contenant 5 à 10% Fe par le carbonate de sodium, une lessive de soude ou l'ammoniaque, en lavant le précipité à fond et en le séchant rapidement. On ajoute au catalyseur, si sa teneur en Cu naturelle est plus faible, avant la précipitation une quantité de nitrate de cuivre suffisante pour que la teneur finale en Cu soit égale à environ 0,5 à 15% en poids du fer. Avant le séchage, on ajoute à l'oxyde de fer 0,5% en poids (par rapport au fer) de K₂CO₃. On mélange le catalyseur sec avec une huile de synthèse à point d'ébullition compris entre 290 et 330°C en proportions en poids de 1 : 3, et on le broie en particules d'une grosseur inférieure à 0,01 mm.

On mélange cette suspension concentrée de catalyseur et d'huile dans une chambre de réaction cylindrique de 12 m de hauteur avec de l'huile synthétique préchauffée à 230°C, à points d'ébullition compris entre 240 et 330°C, en proportions choisies de façon à obtenir une suspension contenant environ 10% Fe.

On traite autant que possible sans retard cette suspension sous une pression de 10 à 15 atm par 150 m³ normaux par heure de gaz de synthèse par mètre cube du volume de catalyseur et d'huile, à une température de 270-275°C. Le gaz de synthèse contient environ 35% CO et 55% H₂, le complément étant formé par CO₂ et N₂. Au bout de cinq à dix heures, lorsque

le CO a été consommé à raison de 96 à 98%, on abaisse la température en cinq heures environ à 255°C, on augmente le débit du gaz de synthèse à 220 m³ normaux/m³ du volume de la chambre de réaction et on recycle sur le catalyseur une partie du gaz résiduel, sans détente préalable, en mélange avec le gaz de synthèse frais, en proportions de 3,5 volumes de gaz résiduel pour 1 volume de gaz frais. Avant de recycler le gaz résiduel dans l'opération de synthèse, on le débarrasse des hydrocarbures de synthèse entraînés et se séparant à la température ambiante, ainsi que de l'eau de synthèse.

La durée utile moyenne du catalyseur jusqu'à ce que le rendement diminue à 90% du rendement initial est d'environ huit cents à mille deux cents heures. Au cours de cette période, on remplace progressivement le catalyseur par du catalyseur frais ou régénéré, sans interrompre la marche de l'opération, en maintenant ainsi constante la production de l'appareil de synthèse. La température de synthèse est en moyenne de 275°C.

On obtient les résultats suivants :

Hydrocarbures : 174 gr/m³ N du mélange de CQ + H₂;

Composition :

C¹ + C² = 3,5%;

C³ + C⁴ = 16%, teneur en oléfines = 74%;

C⁵ - C⁹ = 61%, teneur en oléfines = 77%;

C¹⁰ + sup. = 19,5%.

Il se forme en outre 2,7% d'alcools solubles dans l'eau.

On obtient par tonne de Fe 300 à 350 tonnes d'hydrocarbures en C³ et supérieurs.

Le rendement d'1 m³ du volume de catalyseur est de 800 kg d'hydrocarbures en C³ et supérieurs en vingt-quatre heures,

En employant un catalyseur rendu alcalin par 1 à 3% de K₂CO₃ et en éliminant rapidement les hydrocarbures paraffiniques de poids moléculaire élevé qui se rassemblent dans la chambre de synthèse, par exemple en filtrant d'une manière continue ou à intervalles rapprochés une partie de la suspension, on obtient avec un rendement de 170 à 178 gr/m³N un produit de synthèse qui consiste en majeure partie en hydrocarbures solides à la température ambiante. 70% de ce produit bouillant à une température supérieure à 320°C et la teneur en hydrocarbures en C¹ + C² s'abaisse au-dessous de 2%.

On peut augmenter le rendement en hydrocarbures de poids moléculaire élevé bouillant à plus de 320°C à une valeur égale et supérieure à 150 gr/m³N de CQ + H₂ en introduisant dans la chambre de réaction d'une manière continue des quantités appropriées d'hydrocarbures de poids moléculaire inférieur bouillant à moins

de 320°C, la grosseur des molécules de ces hydrocarbures subissant une augmentation au cours de la synthèse. A cet effet, on peut choisir des hydrocarbures paraffiniques aussi bien que les oléfines.

Exemple 4. — On débarrasse par lavage avec une faible quantité d'eau chaude le résidu ferreux de la décomposition alcaline de la bauxite (par exemple des catégories allemandes dites « Lautmasse » « Luxmasse »), contenant environ 60% de Fe_2O_3 de la majeure partie de sa teneur (environ 5 à 6%) en Na_2CO_3 + $NaOH$ et on le mélange avec environ 2% en poids de K_2CO_3 , rapporté à la teneur en Fe . Après séchage, on broie le catalyseur en présence de l'huile. La mise en train peut s'effectuer avec CO sous une pression d'environ 2 atm ou avec le gaz de synthèse contenant $CO + H^2$ sous une pression de 10 atm, comme dans les exemples 2 et 3.

On fait passer dans une suspension du catalyseur dans l'huile d'hydrocarbure préparée synthétiquement à points d'ébullition compris entre 290 et 330°C et contenant 50 gr de fer par litre, 140 m³N par heure de gaz de synthèse par mètre cube de milieu liquide dans les conditions suivantes : Pression du gaz = 15 atm, température = 255 à 310°C, gaz de synthèse = 54% CO , 35% H_2 , circulation unique du gaz. Avec un degré de transformation initial de CO de 96% et final de 88%, on obtient en moyenne par mètre cube du mélange $CO + H_2$ les produits suivants :

Hydrocarbures en tout = 182 gr dont :
 Hydrocarbures en $C^1 + C^2$ = 16 gr;
 Hydrocarbures en $C^3 + C^4$ = 31 gr, teneur en oléfines 85%;
 Essence (15 à 200°C) = 95 gr, teneur en oléfines 83%;
 Essence lourde (200-320°C) = 28 gr, teneur en oléfines 76%;
 Hydrocarbures (> 320°C) = 7 gr;
 Alcools solubles dans l'eau = 5 gr.

La durée utile du catalyseur sans régénération est de six cents à sept cents heures de marche, correspondant à un rendement de 250 à 280 tonnes de produits (hydrocarbures en C^2 et supérieurs jusques et y compris la paraffine solide) par tonne de fer contenu dans le catalyseur.

RÉSUMÉ

Procédé d'hydrogénation de l'oxyde de carbone en présence de catalyseurs et en particulier de catalyseurs au fer en suspension dans l'huile, caractérisé par les points suivants, séparément ou en combinaisons :

1° La suspension contient de 50 à 500 gr de

métal du catalyseur en grains d'une grosseur de 0,002 à 1,0 mm par litre et le débit de gaz frais en litres par heure et litre de la suspension est de 10 à 30 fois plus grand que la teneur pour cent en poids de la suspension en métal de base du catalyseur, et l'on fait correspondre la pression de synthèse comprise entre 3 et 150 atm au débit volumétrique horaire du gaz de synthèse exprimé en litres normaux par litre de la suspension de catalyse, de façon telle que le débit volumétrique horaire du gaz de synthèse comprimé soit compris entre 5 et 100 litres par litre de suspension du catalyseur sous pression et que le volume du mélange de gaz de synthèse et de la suspension du catalyseur soit ainsi constant et soit de 40 à 100% supérieur à celui de la suspension;

2° La température de la réaction est maintenue assez basse pour que la teneur en huile de la suspension ne diminue pas sous l'effet de sa séparation.

3° On ajoute à l'huile des substances qui agissent sur la tension superficielle de l'huile.

4° On fait correspondre le débit volumétrique du gaz de synthèse, dans le cas des catalyseurs au fer, aux proportions d'hydrogène et d'oxyde de carbone du gaz de synthèse, de façon à faire circuler les gaz riches en hydrogène, contenant par exemple deux parties de H_2 pour une partie de CO , à une vitesse volumétrique jusqu'à 15 fois plus grande que les gaz riches en oxyde de carbone contenant par exemple une partie de H_2 pour deux parties de CO , soit en faisant circuler les gaz dans un circuit en recyclant une partie du gaz résiduel, soit en effectuant la synthèse en plusieurs étages;

5° Le rapport entre la quantité de gaz de recyclage et de gaz frais est de 2 à 5 fois plus grand que le rapport entre H^2 et CO dans le gaz frais;

6° Les catalyseurs sont des substances insensibles à la chaleur et contenant du fer, telles que l'oxyde de fer de composition analogue à la magnétite, en particulier les battitures, la limaille ou la poudre de fer, les résidus contenant de l'oxyde de fer de la décomposition alcaline de la bauxite ou les oxydes de fer naturels, pauvres ou exempts de soufre ou les carbonates de fer;

7° On emploie des catalyseurs au fer qui, outre les composés alcalins ne doivent pas contenir plus de 1% d'impuretés, rapporté à la teneur en fer;

8° On fait subir au catalyseur, avant de l'amener en contact avec le gaz de synthèse, un traitement par l'oxyde de carbone ou un gaz consistant principalement en oxyde de carbone, en présence de l'huile, à une température de 10 à 50°C supérieure à la température de la synthèse

effectuée ensuite et sous une pression de 1 à 10 atm; | synthèse, remplace une partie du catalyseur en service, a une teneur en alcali plus forte que le catalyseur évacué de la chambre de réaction.

9° Le catalyseur frais qui, au cours de la

Société dite :

STEINKOHLBERGWERK RHEINPREUSSEN.

Par procuration :

SIMONNOT, RINOV, BLUNDELL & PORT.

.Fig.1a

.Fig.1b

.Fig.1c.

