

BREVET D'INVENTION

Gr. 14. — Cl. 8.



N° 1.039.090

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

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT et Société dite : LURGI GESELLSCHAFT FÜR WÄRMETECHNIK M. B. H. résidant en Allemagne.

Demandé le 27 juin 1951, à 13^h 23^m, à Paris.

Délivré le 13 mai 1953. — Publié le 5 octobre 1953.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 1^{er} juillet 1950, au nom de Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT. — Déclaration des déposants.)

Les catalyseurs au cobalt, nickel et fer habituellement utilisés dans l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone sont jusqu'ici utilisés, dans la technique, en grains d'une grosseur d'environ 3-5 mm. La grosseur de grain est alors caractérisée de la manière habituelle par le tamis employé, de telle sorte que, dans le cas de la limite supérieure de grosseur de grain, par exemple de 5 mm, le catalyseur passe sans donner de reste au tamis présentant une dimension de maille de 5 x 5 mm. Des grosseurs de grains inférieures à 3 mm augmentent la perte de charge des gaz dans la traversée des couches de contact et le danger d'une admission irrégulière des gaz. Pour la limite supérieure de la grosseur des grains de catalyseur les dimensions des appareils de synthèse sont déterminantes. Dans l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, on a utilisé jusqu'ici des tubes de synthèse ou des fours de synthèse dont le diamètre ou l'épaisseur de couche ne dépassent pas 10 mm. Avec des épaisseurs de couches de catalyseurs plus grandes, une élimination suffisamment rapide de la chaleur dégagée dans la réaction n'est pas possible. On n'a pas réalisé, au point de vue technique, des grains de catalyseur dépassant 10 mm parce que — avec l'idée que le grain de contact ne serait pas entièrement utilisé et qu'il faut chercher à avoir une surface extérieure aussi grande que possible des grains de catalyseurs, surface qui est d'autant plus grande, par unité de volume de catalyseur, que les grains sont plus petits — on craignait des résultats de synthèse notablement plus mauvais.

Ce n'est que depuis une date tout à fait récente que l'on utilise, dans l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, des tubes de synthèse de 30 à 50 mm de diamètre. Ceci a été rendu possible par le fait que l'on emploie des vitesses de gaz plus élevées qui provoquent, à l'intérieur

des tubes de synthèse, un mouvement tourbillonnaire plus fort des gaz qui facilite notablement l'élimination de la chaleur de réaction. En outre, on a réalisé des catalyseurs possédant une chaleur d'activation plus faible que celle des catalyseurs utilisables jusqu'ici dans cette technique, catalyseurs qui permettent une surchauffe plus grande au milieu de la couche de catalyseur, ce qui a permis de donner aux tubes des diamètres supérieurs. Ces mesures n'ont eu jusqu'ici aucune influence sur la grosseur des grains de catalyseurs.

Des recherches plus poussées ont montré que les catalyseurs au cobalt employés sont utilisés complètement même dans leur intérieur, de telle sorte que la limite supérieure pour la grosseur des grains de catalyseurs était imposée jusqu'ici, non par une utilisation incomplète, mais par le diamètre des tubes ou l'écart des plateaux des fours de synthèse. On a trouvé maintenant que l'on peut conduire avec succès l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone avec des catalyseurs au cobalt, nickel ou fer, disposés à poste fixe, dont la grosseur des grains est de 11-25 mm de préférence 11-20 mm. Ces catalyseurs sont avantageusement utilisés dans des tubes de synthèse dont le diamètre est de 20-500 mm, de préférence, 30-100 mm. Si l'on emploie ici des tubes avec des diamètres relativement petits, par exemple de 30-50 mm de diamètre intérieur, il est alors avantageux de fixer le diamètre des grains à environ 0,3-0,5 fois le diamètre du tube de synthèse. La même remarque est valable en ce qui concerne l'écart des plaques des poches de catalyse. On travaille alors dans des tubes ou des poches de ce genre avec des grains de catalyseurs de plus de 10 mm, de préférence 11-25 mm de grosseur.

Des essais ont montré que la vitesse de transport de l'hydrogène dans l'intérieur des grains est notablement plus grande que celle de l'oxyde

de carbone. De ce fait, plus les grains de catalyseur sont gros, plus le rapport $H_2 : CO$ à l'intérieur est supérieur à celui qui existe dans l'espace gazeux entre les grains. Ainsi, par l'emploi de grains de catalyseurs plus gros et d'un gaz de synthèse plus pauvre en hydrogène, on obtient le même effet que par l'emploi de grains de catalyseurs plus petits et d'un gaz plus riche en hydrogène sans que le taux de transformation, dans le four de catalyse, soit notablement abaissé. L'invention fournit donc la possibilité d'employer des gaz dont le rapport $H_2 : CO$ est plus faible que lors de l'emploi des grains de catalyseurs de plus petit diamètre utilisés jusqu'ici dans cette technique.

On sait que, dans l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, par exemple, avec des catalyseurs au fer on a, à l'entrée des gaz, un rapport $H_2 : CO$ plus faible qu'à la sortie. En outre, on sait que le cours de la synthèse est influencé d'une manière notable par ce rapport. Comme on l'a indiqué plus haut, par l'emploi de grains de catalyseur plus gros, on obtient le résultat que le rapport $H_2 : CO$ est augmenté à l'intérieur des grains. Si l'on veut arriver à ce que le catalyseur travaille, au début de la couche de catalyseur, malgré le rapport plus faible de $H_2 : CO$ dans l'espace gazeux, de la même manière qu'avec un gaz ayant un rapport $H_2 : CO$ plus élevé, comme c'est le cas à la fin de la couche de catalyseur, il faut employer, suivant l'invention, au début de la colonne de réaction des grains de catalyseur plus gros qu'à la fin de celle-ci.

Outre l'avantage que l'on peut obtenir par l'effet de diffusion, l'emploi pour l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, de grains de catalyseur plus gros, présente encore d'autres avantages. On a trouvé que, lors de l'emploi de grains de catalyseur plus gros, on peut obtenir un passage notablement plus régulier à travers la section de catalyse que dans le cas de grains plus petits. En outre la chute de pression dans la colonne de réaction est diminuée, de la manière désirée, lorsque le diamètre des grains croît. Par ce moyen, le débit de gaz peut être augmenté ou,

dans le cas d'un débit identique, les efforts mécaniques sur les grains de contact sont plus faibles et ainsi leur usure est diminuée. Enfin, dans certains cas, en particulier pour la préparation d'hydrocarbures à bas point d'ébullition ou d'hydrocarbures ou de composés contenant de l'oxygène, une élévation de la température dans l'intérieur de grains de catalyseur plus gros accrue par rapport à la surchauffe qui se produit lors de l'emploi de grains plus petits, devrait être avantageuse.

Le mode opératoire selon l'invention paraît à la vérité utilisable pour tous les catalyseurs, qu'ils soient obtenus par fusion, frittage ou précipitation. Cependant, son importance particulière concerne surtout le domaine des catalyseurs préparés par précipitation, dont l'utilisation permettrait d'obtenir des résultats très favorables.

RÉSUMÉ

La présente invention a pour objet un procédé pour l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone avec des catalyseurs au cobalt, nickel ou fer, disposés à poste fixe caractérisé par les points suivants pris isolément ou en combinaison :

1° On emploie des catalyseurs avec une grosseur de grains de 11-25 mm, de préférence 11-20 mm;

2° On travaille avec des gaz de synthèse dont le rapport $H_2 : CO$, est inférieur d'environ 10-25% à celui des gaz traités lors de l'emploi de grains de catalyseur, utilisés jusqu'ici, de diamètre inférieur à 11 mm;

3° Les gaz de synthèse passent dans des tubes de synthèse qui sont remplis de catalyseurs dont la grosseur des grains décroît dans la direction du courant de gaz.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT
et

Société dite : LURGI GESELLSCHAFT FÜR WÄRMETECHNIK M. B. H.

Par procuration :

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