



Procédé pour l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone avec formation d'une forte proportion de composés oxygénés.

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

Demandé le 6 août 1951, à 14^h 24^m, à Paris.

Délivré le 27 mai 1953. — Publié le 20 octobre 1953.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 10 août 1950, au nom de Société dite :
RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT. — Déclaration des déposants.)

Dans l'hydrogénation de l'oxyde de carbone, dans le but d'obtenir des hydrocarbures qui, éventuellement, contiennent de faibles quantités de composés oxygénés, on connaît l'emploi de catalyseurs au fer, cobalt et nickel fixes en grains de diamètre compris entre 3 et 5 mm environ. Jusqu'ici, on n'a pu obtenir, avec des grains de catalyseurs de diamètre inférieur à 3 mm, en ce qui concerne le taux de transformation, le rendement ou la qualité des produits de synthèse, pratiquement aucun effet supplémentaire.

On connaît, dans la synthèse dite : « en fluidifié », l'emploi de catalyseurs en grains de diamètre inférieur à environ 0,5 mm, de préférence moins de 0,2 mm. Une telle grosseur des grains de catalyseur est nécessaire afin que le lit de catalyseur présente, sous l'action des gaz de synthèse s'écoulant de bas en haut un aspect analogue à un liquide et permette, dans cet état, une élimination extraordinairement bonne de la chaleur de réaction. Si, dans un procédé « fluide » les grains de catalyseurs sont notablement plus gros, on ne peut les maintenir, avec la vitesse de gaz nécessaire dans l'hydrogénation de l'oxyde de carbone, à l'état fluidifié. Dans l'emploi de catalyseurs au fer, la limite supérieure de la grosseur, pour une conduite régulière de cette synthèse, est d'environ 0,3-0,5 mm.

On a trouvé que l'on peut conduire l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, pour l'obtention de produits de synthèse gazeux, liquides et solides, à des pressions supérieures à 5 atmosphères, de préférence 10 atmosphères, en utilisant des catalyseurs au fer fixes, qui donnent au moins 30 % de préférence 45 % de composés oxygénés dans les produits de synthèse, d'une manière particulièrement avantageuse et avec

un bon taux de transformation lorsque l'on emploie ces catalyseurs en grains dont la grosseur est comprise dans des limites aussi étroites que possible, avec des diamètres inférieurs à 2 mm, de préférence 0,5 à 1,9 mm.

À l'opposé de ce qui se passe avec des grains de catalyseurs plus gros, on peut abaisser notablement, dans ce mode opératoire, la température de synthèse, ce qui a une influence très favorable aussi bien sur l'activité et la durée de vie au catalyseur que sur la formation de méthane. Il faut attacher une valeur particulière à ce que, avec des grosseurs de grains de diamètre inférieur à 2 mm, les limites pour la grosseur des particules soient maintenues aussi étroites que possible. Plus la grosseur des particules est uniforme, dans le cas des catalyseurs employés, plus les effets obtenus dans la synthèse se montrent favorables. C'est précisément le maintien de tolérance relativement faibles dans l'emploi des grains qui permet l'effet suivant l'invention. Ceci se traduit aussi par le fait que la formation de composés oxygénés, de préférence des alcools, est notablement plus élevée par rapport à ce que l'on obtient avec des catalyseurs qui présentent un diamètre supérieur à 2 mm. En employant des grosseurs de grains de catalyseurs suivant l'invention, on travaille en général à des pressions supérieures à la pression atmosphérique, de préférence entre 10-70 atmosphères. Mais on peut opérer aussi à des pressions de synthèse plus élevées.

Le débit des gaz envoyés sur le catalyseur peut varier de 10 litres jusqu'à plus de 1 000 litres, par heure et par litre de catalyseur. Avantagusement, on utilise un processus avec recyclage des gaz de synthèse, dans lequel une partie des gaz usés retourne dans le four de

synthèse. Par rapport à une synthèse en un passage direct, on peut obtenir, de cette manière, une élimination de très loin plus régulière de la chaleur.

Dans de nombreux cas, il est avantageux de faire passer les gaz de bas en haut dans le four de synthèse, surtout lorsqu'on travaille avec une grosseur de grains de catalyseur d'environ 0,5-1 mm. En utilisant, avec les grosseurs de grains de catalyseurs suivant l'invention, une introduction habituelle, dirigée de haut en bas, des gaz, il se produit occasionnellement des bouchages des tubes de catalyseur. Par le courant de gaz s'écoulant de bas en haut, ce qui n'est pas habituel en général dans les catalyseurs disposés de manière fixe, on peut éviter ces difficultés sans que le catalyseur ne soit modifié en ce qui concerne ses propriétés de synthèse.

La préparation de grains de catalyseurs avec un diamètre inférieur à 2 mm, peut avoir lieu de la manière désirée. Dans le cas de catalyseurs de précipitation, la masse de catalyseur humide est mise en forme, à l'aide de dispositifs bien connus, par exemple à l'aide de tamis, à la grosseur désirée. Dans le cas de catalyseurs préparés exemple de nitrates, une mise en forme de ce genre est également possible. Des catalyseurs obtenus par fusion et agglomération sont broyés mécaniquement à la grosseur de grains correspondante, puis tamisés.

La réduction des catalyseurs suivant l'invention a lieu avantageusement avec des vitesses de gaz élevées, par exemple 60-100 cm, mesurés

linéairement et à froid, à des températures comprises entre 200-350°.

Exemple 1. — Un catalyseur composé de 100 parties, en poids, de fer (Fe), 5 parties, en poids, de cuivre (Cu), 10 parties, en poids, d'oxyde de calcium (CaO) et 10 parties, en poids, de kieselguhr, qui contient 8,5 % de K_2O , calculés et rapportés au fer présent, sous forme de carbonate de sodium, est mis en forme, avec une presse à filer du type usuel, en grains de 1,9 mm ou 3,1 mm ou 5 mm de diamètre. Les grains de catalyseurs sont alors soumis à la réduction, à 300°, avec de l'hydrogène jusqu'à ce qu'ils renferment 80 % de leur fer sous forme de fer métallique.

Les catalyseurs réduits sont séparés, suivant différentes grosseurs de grains et introduits dans trois tubes de synthèse différents. Les tubes de synthèse se composent d'un tube double, auquel cas l'espace annulaire entre les deux tubes est d'une largeur de 10 mm. La longueur des tubes doubles est de 4,5 mètres. Dans les trois tubes, la synthèse est conduite de telle sorte que l'on envoie par heure, et par volume de catalyseur, 150 volumes de gaz à l'eau et en outre que l'on mélange, par volume de gaz frais, 2,5 volumes de gaz usé. La pression de synthèse est de 10 kg/cm².

Après une durée de marche de respectivement 300 et 600 heures, les rendements en composés oxygénés, le taux de transformation et la température de synthèse atteignent les valeurs reportées sur les tableaux ci-après :

GROSSEUR DE GRAINS DE CATALYSEURS	TEMPÉRATURE DE SYNTHÈSE	TAUX DE TRANSFORMATION CO + H ₂	COMPOSÉS OXYGÉNÉS	FORMATION DE MÉTANES
Après 300 heures de marche				
1,9 mm.....	195°	53 %	53 %	3 %
3,1 mm.....	195°	44 %	49 %	6 %
5 mm.....	195°	40 %	48 %	11 %
Après 600 heures				
1,9 mm.....	210°	53 %	50 %	10 %
3,1 mm.....	215°	48 %	46 %	11 %
5 mm.....	225°	50 %	44 %	14 %

Au cours de la marche, on a constaté que la durée de vie des catalyseurs suivant l'invention dépassait plusieurs mois pour les catalyseurs mis en forme avec une grosseur de grains 3-5 mm.

Exemple 2. — Un catalyseur formé de 100 parties, en poids, de fer (Fe), 5 parties, en poids, de cuivre (Cu), 10 parties, en poids, de kieselguhr ainsi que 5 parties, en poids, de K_2O (ajoutées sous forme de CO_2K_2) est préparé en 4

grosseurs de grains différentes : 0,5-1 mm, 1-2 mm, 2-3 mm ainsi que 3-4 mm. La réduction du catalyseur est conduite, à 300° environ, et avec des vitesses de gaz élevées (1,5 m/sec.), avec de l'hydrogène, jusqu'à ce que le catalyseur contienne 80 % de son fer sous forme de fer métallique. Ces 4 catalyseurs ont été utilisés, dans des essais comparatifs, avec un débit horaire de gaz de 1 000 volumes de gaz par volume de cata-

lyseur et sous une pression de synthèse de 20 kg/cm², sans recyclage des gaz.

Après 200 heures de marche on a obtenu à 218° les résultats suivants :

GROSSEUR DE GRAINS	TAUX DE TRANSFORMATION CO + H ₂	TAUX DE TRANSFORMATION CO
0,5 - 1 mm	52 %	69 %
1,0 - 2 mm	41 %	52 %
2,0 - 3 mm	31 %	41 %
3,0 - 4 mm	31 %	41 %

Tandis que, avec des grains de catalyseur d'une grosseur supérieure à 2 mm, malgré une augmentation ultérieure de la température d'environ 30°, on n'a pas pu obtenir un taux de transformation satisfaisant, on peut atteindre, avec le grain de 1-2 mm, surtout avec le grain de 0,5-1 mm, à des températures qui sont supérieures d'environ 10-15° à celles indiquées ci-dessus, sur une durée plus longue, un bon taux de transformation de CO. Par là, le traitement des produits de synthèse formés indique que, avec des grains de 0,5-1 mm, comparé à ce qu'on obtient avec des grains de 2-3 mm et 3-4 mm, on atteint un rendement d'environ 20 % supérieur en composés oxygénés.

RÉSUMÉ

L'invention a pour objet un procédé pour l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de car-

bone, en vue de l'obtention de produits de synthèse gazeux, liquides ou solides, qui contiennent au moins 30 %, de préférence plus de 45 % de composés oxygénés, à des pressions supérieures à 5 atmosphères, de préférence supérieures à 10 atmosphères, avec des catalyseurs disposés de manière fixe, procédé présentant les points suivants pris isolément ou en combinaison :

1° On emploie ces catalyseurs sous forme de grains dont la grosseur est comprise dans des limites aussi étroites que possible, avec des diamètres inférieurs à 2 mm de préférence compris entre 0,5 et 1,9 mm;

2° On opère avec des débits de gaz, envoyés sur le catalyseur, d'environ 10 jusqu'à plus de 1 000 litres de gaz, par heure et par litre de catalyseur;

3° On fait passer les gaz de synthèse de bas en haut dans la couche de catalyseur;

4° Les catalyseurs sont soumis à la réduction en opérant avec des vitesses de gaz élevées de par exemple 60-100 m/sec., mesurés linéairement à froid, à des températures comprises entre 200 et 350°.

Société dite :

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

et Société dite :

LURGI GESELLSCHAFT FÜR WÄRMETECHNIK M. B. H.

Par procuration :

G. BEAU DE LOMÈNE, André ARMEGAUD & G. HOUSSARD.