



Procédé de réduction de l'anhydride carbonique. (Inventeur: Herbert KÖLBEL et Paul ACKERMANN.)

Société dite : STEINKOHLBERGWERK RHEINPREUSSEN résidant en Allemagne.

Demandé le 27 juillet 1951, à 14^h 15^m, à Paris.

Délivré le 15 juillet 1953. — Publié le 9 décembre 1953.

La présente invention se rapporte à un procédé de réduction catalytique de l'anhydride carbonique au moyen d'hydrogène en hydrocarbures aliphatiques supérieurs ou en composés aliphatiques oxygénés supérieurs.

On connaît le procédé de réduction de l'anhydride carbonique au moyen d'hydrogène en méthane, sous la pression atmosphérique, en présence de catalyseurs appartenant au groupe 8 du tableau périodique des éléments, tels que le molybdène et l'argent (voir Franz Fischer, Hans Tropsch et Paul Dillhey, *Brennstoffchemie* 6, 265/71 [1925]). On a également effectué un grand nombre d'expériences pour obtenir par réduction catalytique de l'anhydride carbonique sous la pression atmosphérique des produits de synthèse autres que le méthane, par exemple des composés organiques oxygénés ou des hydrocarbures possédant plus de un atome de carbone par molécule (voir Herbert Koch et Hans Küster, *Brennstoffchemie* 14, 245/51 [1933]; Hans Küster, *Brennstoffchemie* 17, 221 [1936]; Franz Fischer, Theodor Bahr et Albert Meusel, *Brennstoffchemie* 16, 466 [1935]). Dans ces expériences, on a constaté que l'addition de composés du potassium au catalyseur entraînait la formation d'hydrocarbures supérieurs du méthane. Pour un débit horaire de 80 litres mesurés dans les conditions normales de $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ par décimètre cube d'espace réactionnel, on a obtenu en 80 heures, avec un catalyseur au cobalt et à 200 °C, un rendement maximum par mètre cube (mesuré à 15 °C sous une pression de 760 mm) de $\text{CO}_2 + \text{H}_2$, de 15 g environ d'hydrocarbures possédant plus d'un atome de carbone par molécule, ce qui correspond à un rendement de 28,8 kg d'hydrocarbures vendables seulement par mètre cube d'espace réactionnel par 24 heures. Le produit de synthèse total est formé principalement de méthane et sa teneur en hydrocarbures supérieurs ne dépasse par 24 % environ (Hans Küster, *Brennstoffchemie* 17, 221 [1936]).

On sait également que l'augmentation de la pression gazeuse donne, dans l'hydrogénation de CO_2 , d'autres produits à côté du méthane (voir Franz

Fischer et Hans Tropsch, *Brennstoffchemie* 5, 224 [1924]). En utilisant à titre de catalyseur de la tournure grossière de fer imprégnée de KOH, avec une température dépassant 400 °C et des pressions gazeuses allant de 136 à 8 atmosphères, on fait passer 15 mètres cubes (mesurés dans les conditions normales) par heure d'un gaz de synthèse contenant CO_2 et H_2 dans le rapport volumétrique de 1/3, dans l'appareil de réaction, en remettant en circuit le gaz sortant selon un rapport de circulation de 5 volumes de gaz de remise en circuit par volume de gaz de charge frais. En conséquence, la vitesse spatiale totale par heure (c'est-à-dire le nombre de mètres cubes de gaz de synthèse et de gaz de remise en circuit traversant la chambre de réaction par mètre cube d'espace rempli de catalyseur) est de 90 environ. Relativement à la quantité de catalyseur utilisé, on n'applique que 0,03 m³ de gaz de synthèse par heure et par kilogramme de fer. Dans les conditions décrites, la formation d'hydrocarbures homologues supérieurs de méthane ne se produit pas, tant que la teneur du gaz en CO , due à la réduction primaire de CO_2 en CO , n'a pas atteint 19,3 % en volume. La présence dans le gaz de synthèse d'un pourcentage principal d'oxyde de carbone, qui doit être d'abord formé par transformation de CO_2 au moyen de H_2 , est donc considérée comme une condition primordiale de formation des hydrocarbures. Le rendement en hydrocarbures et alcools supérieurs au moyen de ce procédé connu ne peut donc être que très faible par rapport à la quantité de méthane formée.

Les renseignements réunis sur ce procédé ont par la suite conduit à proposer (voir Herbert Koch et Hans Küster, *Brennstoffchemie* 14, 245 [1933]) de transformer d'abord le mélange gazeux $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ en mélange $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$, en utilisant par exemple des catalyseurs à base de cuivre, dans une proportion telle que l'on obtienne un gaz de synthèse convenant à l'hydrogénation connue de CO , conformément au procédé connu de Fischer et Tropsch.

Dans une autre proposition (voir Badische Anilin- und Soda-fabrik, brevet allemand n° 293 787

[1913]) relative à la synthèse par catalyse des hydrocarbures sous pression gazeuse élevée, on faisait remarquer que l'utilisation d'anhydride carbonique au lieu d'oxyde de carbone diminuait fortement la formation des hydrocarbures supérieurs normalement liquides.

La demanderesse a découvert un procédé permettant de transformer l'anhydride carbonique en produits de synthèse de poids moléculaire supérieur, contenant jusqu'à 30 % et parfois davantage de produits hydrocarbures supérieurs à la série en C_n . On parvient à ce résultat, conformément à la présente invention, en faisant passer d'une manière répétée un mélange gazeux contenant environ 0,2 à 1,5 volumes de CO_2 par volume de H_2 dans une zone d'hydrogénation, au contact d'un catalyseur d'hydrogénation contenu dans ladite zone et formé, à titre de métal de base, d'au moins un des éléments du 8^e groupe du tableau périodique et d'au moins 0,1 à 6 % en poids de composés alcalins, évalués en oxyde basique, de préférence du fer, en maintenant dans ladite zone une température d'environ 150 à 330 °C, et de préférence de 240 à 350 °C, et une pression positive de 1 à 100, et de préférence de 10 à 30 atmosphères en sus de la pression atmosphérique, en entretenant sensiblement le débit gazeux, dans chaque passage de gaz dans ladite zone d'hydrogénation, à un taux d'au moins 100 à 5 000 mètres cubes (mesurés dans les conditions normales) par mètre cube d'espace catalysant, de manière à obtenir dans chaque passage seulement une transformation partielle dudit anhydride carbonique et en enlevant sensiblement du gaz, entre deux passages consécutifs dudit mélange gazeux, l'eau produite par la réaction d'hydrogénation. On peut par exemple obtenir ces passages répétés du mélange gazeux par remise en circuit ou utilisation de plusieurs étages de synthèse disposés en série d'une manière telle que, dans chaque passage du gaz, il n'y a qu'un faible pourcentage de gaz transformé, l'eau produite par conversion et synthèse étant en grande partie éliminée du gaz sortant avant qu'il ne pénètre à nouveau dans une chambre de synthèse.

Quand on procède conformément à la présente invention, la température de la synthèse, bien que relativement élevée est, dans les conditions réactionnelles spécifiques, néanmoins inférieure à celle à laquelle se forment des quantités appréciables de méthane.

L'élimination de l'eau peut être effectuée par refroidissement et/ou absorption chimique ou physique. On donne la préférence à l'utilisation d'agents absorbants chimiques, sensiblement neutres du point de vue chimique à l'égard des produits de synthèse, par exemple le chlorure de calcium, ou à des produits similaires, et à des agents absorbants physiques, opérant par leur activité superficielle,

par exemple le charbon activé, l'alumine, le gel de silice, la bauxite, la terre à foulon, la bentonite, etc. Ces derniers type d'absorbants offrent en particulier l'avantage de séparer simultanément du mélange gazeux une certaine quantité de la matière hydrocarbonée, en particulier des matières à faible teneur en carbone. Le composé métallique alcalin utilisé pour son activité catalysante est de préférence un composé à réaction basique (en milieu aqueux) et comprend particulièrement les oxydes, hydroxydes, carbonates, silicates, phosphates, borates de sodium et de potassium et les sels sodiques et potassiques des acides organiques, en particulier des acides aliphatiques comme l'acide acétique et ses homologues.

Pour mettre en œuvre le procédé conformément à la présente invention, on peut utiliser le catalyseur en présence ou en l'absence d'un milieu liquide. Etant donné que la chaleur de la réaction par volume de CO_2+H_2 est, dans l'hydrogénation de CO_2 , inférieure d'environ un tiers à la chaleur de la réaction développée par un volume égal de $CO+H_2$ dans l'hydrogénation de CO , les difficultés techniques bien connues rencontrées pour enlever la chaleur de la réaction et maintenir la température réactionnelle constante sont considérablement diminuées dans le procédé suivant la présente invention. Il est possible d'utiliser de grands débits gazeux dans la chambre de réaction, conformément à l'invention, même quand on utilise un lit fixe de catalyseur en granules en l'absence de milieu liquide, et sans qu'il se forme des dépôts de carbone à un point susceptible d'engorger la chambre de réaction. Quand on opère de cette manière, il est bon d'utiliser le catalyseur à lit fixe sous forme de particules supérieures à 1 mm. L'invention couvre également toutefois l'utilisation d'un catalyseur à lit fixe au sein d'un milieu liquide.

Dans le procédé décrit, conforme à la présente invention, il est particulièrement avantageux d'utiliser des catalyseurs à l'état sec et finement granulé, d'une dimension particulière inférieure à 1 mm, lesquels, dans des conditions de vitesse spatiale du gaz particulièrement élevée dans la chambre de réaction, atteignent 5 000 mètres cubes (mesurés dans les conditions normales) par heure et mètre cube d'espace de réaction rempli de catalyseur et davantage, ce qui correspond à une vitesse linéaire du courant dans la chambre de réaction supérieure à 10 cm par seconde, sont en principe maintenus à l'état de mouvement turbulent. Ceci simplifie techniquement le problème posé par l'élimination de la chaleur et réduit fortement le dépôt de carbone et de paraffines sur le catalyseur, par comparaison avec le procédé connu d'hydrogénation de CO utilisant ce type de catalyseur.

Quand on utilise des catalyseurs environnés d'un milieu liquide pour l'hydrogénation de l'anhydride

carbonique conformément à la présente invention, le pourcentage d'hydrocarbures de poids moléculaire supérieur présent dans les produits totaux est de 90 % et plus. De plus, quand on utilise des catalyseurs plus fortement alcalinisés en suspension dans un milieu liquide, on obtient des produits consistant principalement en hydrocarbures solides. Contrairement au procédé utilisant un catalyseur sec pulvérulent, ces produits de poids moléculaire élevé ne gênent pas la mise en œuvre technique de la synthèse.

Par l'expression « d'espace de catalyseur » ou expression analogue, on entend ici l'espace occupé par la matière catalysante lorsqu'elle est sensiblement immobile, et comprenant l'espace occupé par un catalyseur à lit fixe, une matière catalysante susceptible d'être portée par soufflage à l'état de mouvement turbulent, et une suspension de catalyseur au sein d'un liquide.

Un des facteurs principaux de transformation d'un pourcentage élevé de gaz, conformément à la présente invention, est l'élimination du gaz réactionnel, au cours de la synthèse, d'au moins une portion principale de l'eau de la réaction théoriquement produite dans la proportion de 400 g par mètre cube de $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2$ mesuré dans les conditions normales. On arrive à ce résultat en ne transformant qu'une portion du gaz à chaque fois, en enlevant l'eau de la réaction, ou tout au moins une portion principale de celle-ci, du gaz partiellement transformé et en soumettant le reste du gaz à au moins une (et de préférence plusieurs) transformations, avec l'élimination de l'eau avant chaque passage dans la chambre de réaction. Les gaz provenant de la réaction, dits parfois gaz restants, peuvent être en grande partie débarrassés de leur eau par les moyens bien connus de refroidissement ou de sorption physique ou chimique. Les gaz restants débarrassés d'eau sont de préférence mélangés avec du gaz de synthèse frais avant d'être soumis à une autre transformation. Les gaz restants, seuls ou associés à du gaz frais, peuvent être remis en circuit dans la même chambre de réaction ou transformés ultérieurement dans une autre chambre et, si nécessaire, dans une troisième, suivant un procédé à plusieurs étages avec élimination substantielle d'eau entre chaque étage. Le refroidissement du gaz restant est convenablement effectué par refroidissement indirect par l'eau, la vapeur produite étant utilisée pour chauffer le gaz débarrassé d'eau avant son entrée dans l'appareil de synthèse.

Exemple 1. — On utilise un catalyseur ordinaire au fer pour l'hydrogénation de l'oxyde de carbone obtenu, par exemple, par le procédé bien connu de réduction de l'oxyde de fer au moyen d'hydrogène ou d'oxyde de carbone et d'hydrogène et contenant, relativement à la teneur en fer, environ 0,5 % de cuivre et 0,8 % de CO_2K_2 . On dispose ce cataly-

seur dans une chambre de réaction supportant la pression (du type lamellaire ou tubulaire) à l'état finement granulé d'une dimension des particules inférieures à 0,2 mm et on le traite à 280-340 °C au moyen d'un gaz de synthèse de composition suivants : CO_2 : 19,9 % ; CO : 0,4 % ; H_2 : 58,3 % ; CH_4 : 0,4 % ; N_2 : 21 %. Le gaz entrant à la base de la chambre de réaction sous une pression de 20 atmosphères est envoyé dans la chambre de réaction suivant une vitesse horaire d'environ 100 à 250 litres, mesurés dans les conditions normales, par décimètre cube d'espace de catalyseur. Une fois la synthèse commencée, on mélange d'une manière continue du gaz frais avec une quantité triple de gaz sortant de la même chambre. Le gaz sortant du sommet de la chambre de réaction est refroidi jusqu'à une température de 50° ou moins, par refroidissement indirect par l'eau, l'eau de la réaction et les hydrocarbures supérieurs étant, dans cette opération, séparés et évacués. Au moyen d'une pompe à gaz à l'épreuve de la pression, on renvoie une partie du gaz sortant, alors à peu près exempt d'eau, au tuyau d'entrée du gaz de synthèse dans la chambre de réaction, dans lequel il se mélange avec du gaz de synthèse frais et de là il est mis en contact avec le catalyseur.

Une certaine quantité du gaz sortant, correspondant à la contraction du volume gazeux au cours de la synthèse, est dirigée sur du charbon actif, après avoir été ou non détendu à la pression atmosphérique, en vue de la production finale d'hydrocarbures en C_8 à C_9 de faible poids moléculaire.

Avec une transformation moyenne de 85 % de CO_2 et de 96 % de H_2 , on obtient les produits suivants :

	GRAMMES PAR MÈTRE CUBE de $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ (mesuré dans les conditions normales)
Méthane, éthane, éthylène.....	17
Hydrocarbures en $\text{C}_2 + \text{C}_3$	15 (dont 76 % d'oléfines)
Essence, point final de distillation, 15-200 °C.....	37 (dont 74 % d'oléfines)
Essence lourde (200-320 °C)....	26
Hydrocarbures au-dessus de 320 °C.....	28
Alcools C_1 à C_7 solubles dans l'eau.	11

La production journalière d'hydrocarbures ayant 3 atomes de carbone ou plus par molécule et de produits organiques oxygénés totaux est de 500 à 600 kg environ par mètre cube de chambre de synthèse.

Exemple 2. — On utilise un catalyseur d'hydrogénation obtenu de la manière connue par précipitation au moyen de soude d'une solution de nitrate de fer au maximum et réduction ultérieure au moyen de H_2 ou de $\text{CO} + \text{H}_2$. Il est préparé ou réglé, conformément à la pratique courante, de manière à ce que sa composition pondérale, rapportée

au fer, comporte 0,5 % de cuivre et 1 % de K_2O ; la dimension moyenne de ses particules est de 0,05 à 0,5 mm. On dispose ce catalyseur dans un appareil de synthèse subdivisé de manière à former 4 chambres séparées hermétiques aux gaz, du type lamellaire, de volumes différents suivant les rapports de 20/16/13/11. Les chambres sont reliées entre elles par des tuyaux à gaz conduisant aux échangeurs de chaleur extérieurs aux chambres de réaction et munis de séparateurs des condensats.

On envoie, sous une pression de gaz de synthèse de 20 atmosphères et à une température initiale de 280 à 300 °C, un gaz de synthèse exempt d'oxyde de carbone et contenant environ 20 % de CO_2 et 63 % de H_2 , indépendamment de l'azote et du méthane, dans la première chambre de réaction, qui est la plus grande, à une vitesse de 600 mètres cubes mesurés dans les conditions normales par heure et par mètre cube d'espace de catalyseur. On envoie le gaz sortant dans les chambres suivantes, après en avoir éliminé l'eau de la réaction avant son entrée dans l'étage suivant. La contraction en volume du gaz dans l'ensemble des quatre chambres est de 60 % environ. Sur une période opératoire de 600 heures, avec une température de synthèse augmentée progressivement à 320 °C, 82 % de l'anhydride carbonique mis en œuvre sont transformés au départ et 75 % à la fin. Dans ce procédé, un mètre cube de mélange de CO_2 et de H_2 (mesuré dans les conditions normales) mis en œuvre donne en moyenne 26 g d'hydrocarbures de la composition suivante :

	POURCENTAGE EN POIDS
Méthane, éthane, éthylène.....	12
Hydrocarbures en C_3 et C_4	7
Essence, 20-200 °C.....	24
Hydrocarbures, 200-320 °C.....	21
Hydrocarbures au-dessus de 320 °C.	33
Alcools en C_3 à C_6	3

La teneur en oléfines des produits liquides atteint 74 %. Le catalyseur, après extraction des produits de poids moléculaire élevé, peut être utilisé pendant encore 300 heures avec une conversion moyenne de l'anhydride carbonique de 72 %.

En répétant l'exemple 2, au moyen de sensiblement les mêmes matières et les mêmes conditions réactionnelles, mais en utilisant une suspension dudit catalyseur dans une certaine quantité d'huile de synthèse à gamme de distillation comprise entre 300 et 340 °C, telle que la suspension obtenue contient environ 20 % en poids de fer, et sous une vitesse des gaz dans la chambre de réaction d'environ 300 mètres cubes mesurés dans les conditions normales par heure et par mètre cube de suspension, on obtient une bonne conversion, avec des

rendements un peu meilleurs en composés hydrocarbures de poids moléculaire supérieur.

RÉSUMÉ

Procédé de réduction de l'anhydride carbonique au moyen d'hydrogène en hydrocarbures aliphatiques possédant plus d'un atome de carbone par molécule ou en composés aliphatiques oxygénés, en présence des catalyseurs connus d'hydrogénation de l'oxyde de carbone appartenant au groupe 8 du tableau périodique des éléments, caractérisé par les points suivants, séparément ou en combinaisons :

1° On introduit au contact d'un catalyseur contenu dans la chambre de réaction un gaz de synthèse contenant environ 0,2 à 1,5 volume de CO_2 par volume de H_2 , sous une pression de 2 à 100, et de préférence de 10 à 30 atmosphères et une température de 150 à 380 °C, sous une vitesse spatiale horaire de 100 à 5 000 mètres cubes (mesurés dans les conditions normales) par mètre cube d'espace catalysant, en éliminant du gaz de la réaction la plus grande partie de l'eau produite par la réduction de l'anhydride carbonique et la synthèse des hydrocarbures, lorsqu'on remet en circuit une partie des gaz restants ou lorsqu'on effectue la synthèse dans plusieurs étages disposés en série, avant de réintroduire ce gaz dans la chambre de réaction.

2° On utilise des catalyseurs qui, au cours de la synthèse, sont entourés d'un milieu liquide dans les conditions de la synthèse, le catalyseur étant disposé en couche fixe ou en suspension finement divisée dans le milieu liquide.

3° Le catalyseur, en l'absence d'un milieu liquide se présente en couche fixe sous la forme de particules solides supérieures à 1 mm.

4° En l'absence d'un milieu liquide, le catalyseur se présente sous la forme de particules inférieures à 1 mm, la vitesse linéaire de circulation du gaz de synthèse dans la chambre de réaction étant supérieure à 10 cm par seconde de telle sorte que le catalyseur est maintenu à l'état de mouvement turbulent.

5° L'élimination de l'eau de la réaction à partir du gaz recyclé ou du gaz final des divers étages de synthèse est assurée par refroidissement direct ou indirect du gaz à des températures inférieures à 100 °C environ.

6° Cette élimination a lieu par voie chimique, en particulier par absorption sur du chlorure de calcium ou sur des matières à activité superficielle, telles par exemple qu'un gel de silice ou du charbon activé, lesquelles séparent simultanément une partie des produits de synthèse.

Société dite :

STEINKOHLBERGWERK RHEINPREUSSEN.

Par représentation :

SIMONNOT, RINUY, BLUNDELL & POINTE.