



Procédé pour la transformation catalytique de gaz contenant de l'oxyde de carbone.

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

Demandé le 6 octobre 1952, à 13<sup>h</sup> 34<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 23 décembre 1953. — Publié le 11 mai 1954.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 9 octobre 1951, au nom de Société dite :  
RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT. — Déclaration des déposants.)

Sous forme de gaz de coke, gaz de gueulard, gaz de générateur, gaz d'échappement dans la préparation de l'acétylène ou gaz qui prennent naissance dans la gazéification sous pression par l'oxygène de matières contenant des composés hydrocarbonés et de toute autre source, on dispose pour la synthèse de mélanges gazeux qui contiennent des quantités variables d'oxyde de carbone et d'hydrogène mais qui parfois, à côté de composants inertes ne renferment que de l'oxyde de carbone. De tels mélanges gazeux peuvent être utilisés pour l'hydrogénation de l'oxyde de carbone après conversion préalable, opération dans laquelle l'oxyde de carbone est transformé par la vapeur d'eau mélangée, en partie en gaz carbonique hydrogène.

Pour la conversion de mélanges gazeux contenant de l'oxyde de carbone, conviennent de nombreux catalyseurs qui donnent à des températures et des vitesses de gaz diverses des transformations optima. Ainsi on connaît les catalyseurs normaux de conversion qui nécessitent, pour la transformation, des températures d'environ 400°, les catalyseurs de conversion d'activité moyenne qui, déjà à 300°, provoquent une transformation notable entre l'oxyde de carbone et la vapeur d'eau et les catalyseurs de conversion très actifs grâce auxquels on peut transformer de l'oxyde de carbone et de la vapeur d'eau déjà à des températures voisines de 300°. Des catalyseurs de conversion particulièrement actifs se composent par exemple, de cuivre ou oxyde de cuivre et d'oxydes activateurs des métaux des groupes 2-7 de la classification périodique qui sont préparés avec ou sans substance support, par des procédés d'agglomération, fusion ou compression.

À côté de gaz carbonique formé dans la transformation, le gaz converti contient toujours aussi des quantités relativement grandes de vapeur d'eau qui est ajoutée en excès ou qui n'a pas été entièrement consommée dans la réaction. Jusqu'ici, on a débarrassé, du gaz carbonique et de l'eau, les gaz

convertis, qui doivent servir dans l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone. Ce traitement ultérieur entraîne des frais assez élevés parce que le gaz doit passer dans des échangeurs de chaleur, des installations de refroidissement et d'absorption.

On a trouvé que des gaz contenant de l'oxyde de carbone, qui doivent subir une conversion, peuvent être employés, d'une manière particulièrement simple, pour l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone lorsque l'on utilise les gaz formés dans la conversion, sans séparation des produits de conversion, immédiatement après la réaction de conversion, sous des pressions sensiblement les mêmes, pour l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone. On opère ici à des pressions de gaz qui sont avantageusement supérieures à 5 kg/cm<sup>2</sup>.

L'hydrogénation de l'oxyde de carbone a lieu, suivant le catalyseur employé, en général entre 170 et 300 °C. À l'aide de catalyseurs au fer spécial, on peut opérer aussi à des températures de synthèses d'environ 300-350 °C. Dans ces conditions, on peut, lors de l'emploi de catalyseurs de conversion appropriés, envoyer directement, sans aucun refroidissement, dans la zone d'hydrogénation de l'oxyde de carbone, les gaz provenant de la zone de conversion. On emploie, avec avantage naturellement, dans la plupart des cas des catalyseurs de conversion très actifs qui donnent déjà à 200-300 °C un taux de transformation satisfaisant dans la réaction entre l'oxyde de carbone et la vapeur d'eau.

Les charges de catalyseurs utilisées pour la conversion et l'hydrogénation de l'oxyde de carbone peuvent être disposées, dans l'appareil de synthèse, comme l'on veut, pourvu que, dans la direction d'écoulement des gaz, le catalyseur de conversion se trouve avant le catalyseur d'hydrogénation de l'oxyde de carbone. Dans un four que le mélange de gaz traverse de haut en bas, dans la manière d'opérer suivant l'invention, les couches inférieures doivent être formées par un catalyseur d'hydro-

génération de l'oxyde de carbone par exemple un catalyseur au cobalt ou un catalyseur au fer, tandis que, dans la partie supérieure du four, on doit disposer une couche de catalyseur convenant pour la conversion. Lorsque les gaz traversent le four de catalyse de bas en haut, on dispose alors dans la partie inférieure du four, une couche de catalyseurs convenant pour la conversion, et, dans la partie supérieure du four, une couche de catalyseurs appropriée pour l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone. Le procédé suivant l'invention peut être conduit aussi avec des charges de catalyseurs traversées horizontalement, auquel cas on a l'avantage que les masses de catalyse ne peuvent pas se mélanger en passant au travers du fond, pourvu de trous pour le passage du gaz, qui sépare les deux couches superposées. Une conversion avec hydrogénation subséquente immédiate peut aussi être conduite en lit fluidifié. Dans ce cas les gaz sont d'abord traités dans un lit en mouvement tourbillonnaire constitué par des catalyseurs de conversion appropriés et arrivant ensuite dans un appareil où ils traversent un lit tourbillonnaire de catalyseur fluidifié convenant pour l'hydrogénation de l'oxyde de carbone. Dans la mise en service l'un derrière l'autre de deux procédés de catalyse en lit fluidifié l'inutilité de la séparation de l'oxyde de carbone et de l'eau du mélange gazeux converti est un avantage.

Les zones de catalyse nécessaires pour la conduite du procédé suivant l'invention n'ont pas besoin d'être disposées nécessairement l'une au-dessus de l'autre. On peut aussi travailler avec des ensembles séparés placés côte à côte lorsque l'on a soin qu'il n'y ait pas de refroidissement lors du passage d'un ensemble à l'autre.

Pour le reste l'hydrogénation de l'oxyde de carbone et la conversion préalable peuvent être conduites de toute manière désirée qui est habituelle dans ce genre de réaction entre gaz. Le catalyseur peut être disposé dans des tubes étroits ou larges ou dans des poches. Comme agent de refroidissement, on emploie de préférence l'eau ou des solutions salines aqueuses. Mais on peut aussi travailler avec de la vapeur d'eau ou d'autres fluides de refroidissement gazeux ou liquides.

Aussi bien le secteur de conversion que le secteur d'hydrogénation de l'oxyde de carbone doivent être pourvus, pour l'élimination de la chaleur de réaction, d'un système de refroidissement. Ces systèmes de refroidissement peuvent être disposés en série et parcourus par le même fluide de refroidissement. Mais on peut aussi munir la zone de conversion et la zone d'hydrogénation de l'oxyde de carbone de deux systèmes de refroidissement séparés. Ceci présente l'avantage que l'on peut traiter séparément les deux zones de catalyse, au point de vue de leur température de travail. La

température de travail doit être dans la zone de conversion sensiblement aussi élevée que dans la zone d'hydrogénation c'est-à-dire que la différence de température ne doit pas être suffisamment grande pour qu'il y ait entre ces deux zones une condensation intermédiaire d'eau.

Dans la phase d'hydrogénation de l'oxyde de carbone, on peut travailler avec recyclage des gaz suivant le taux habituel, dans ce cas on peut éventuellement opérer avec des phases de synthèse séparées, auquel cas on peut, entre les différentes phases, séparer du mélange gazeux des produits de synthèse appropriés sous forme gazeuse ou liquide.

Les produits de synthèse de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone gazeux ou liquides sortant de la zone d'hydrogénation sont traités, de la manière habituelle, et, dans chaque cas, décomposés en les différentes fractions désirées.

#### RÉSUMÉ

La présente invention concerne un procédé pour la transformation catalytique de gaz contenant de l'oxyde de carbone par conversion et hydrogénation subséquente de l'oxyde de carbone, procédé caractérisé par les points suivants, pris isolément ou en combinaison :

1° Les gaz formés dans la conversion sont utilisés, sans séparation des gaz de conversion, immédiatement après la zone de conversion, à une pression sensiblement la même, pour l'hydrogénation de l'oxyde de carbone.

2° On opère à une pression de gaz supérieure à 5 kg/cm<sup>2</sup>.

3° On emploie des catalyseurs de conversion très actifs qui donnent déjà à 200-300° une transformation satisfaisante entre l'oxyde de carbone et la vapeur d'eau.

4° Dans l'hydrogénation de l'oxyde de carbone on opère avec des catalyseurs au fer qui permettent des températures de synthèses élevées comprises entre 300 et 350°.

5° On emploie des fours de synthèse dans lesquels les couches de catalyseurs servant pour la conversion et l'hydrogénation de l'oxyde de carbone sont disposées directement l'une au-dessus de l'autre ou côte à côte.

6° Le secteur de conversion et le secteur d'hydrogénation de l'oxyde de carbone travaillent avec des systèmes de refroidissement séparés.

7° On travaille avec deux zones de catalyseurs fluidifiés disposés directement l'une derrière l'autre dont l'une effectue la conversion et l'autre l'hydrogénation de l'oxyde de carbone.

Société dite : *RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT*

et Société dite : *LURGI GESELLSCHAFT*

*FÜR WÄRMETECHNIK M. B. H.*

Par représentation :

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