



## Procédé d'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone.

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

Demandé le 4 mars 1954, à 13<sup>h</sup> 48<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 1<sup>er</sup> décembre 1954. — Publié le 16 mai 1955.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 5 mars 1953, au nom de Société dite :  
RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.)

On sait que dans l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, on peut utiliser dans une nouvelle transformation une partie des gaz quittant le four de synthèse, après séparation plus ou moins poussée des produits de la synthèse, en les mélangeant avec du gaz frais. Dans ces « synthèses en circuit fermé », on a également déjà libéré les gaz de retour de l'anhydride carbonique qu'ils renferment et qui les dilue, ce qui est un inconvénient. La séparation de l'anhydride carbonique des gaz de retour permet d'accroître le taux de transformation, mais ce mode opératoire offre l'inconvénient de devoir traiter de grandes quantités de gaz par des liquides de lavage destinés à absorber l'anhydride carbonique.

Or la demanderesse a trouvé que l'on pouvait déjà atteindre des transformations élevées, dans l'hydrogénation en circuit fermé de l'oxyde de carbone, habituelle jusqu'à présent, en divisant les gaz de retour en deux courants distincts dont l'un est renvoyé au four de synthèse sans séparation de l'anhydride carbonique, tandis que l'autre est libéré dans la plus large mesure possible de son anhydride carbonique puis mélangé à du gaz frais. Le courant partiel de retour des gaz quittant le four, qui n'a pas été soumis à la séparation de l'anhydride carbonique, est renvoyé à l'entrée du four après la condensation des produits de synthèse, mais avant le lavage final des huiles, le refroidissement à basse température ou le traitement par du charbon actif. Ainsi que le montre la figure 1, les gaz restants passent dans un dispositif pour le lavage des huiles ou dans d'autres dispositifs pour la séparation des produits de synthèse encore présents. Le gaz résiduel abandonnant définitivement le circuit est ensuite éliminé par une dérivation. Les gaz restants subissent un lavage pour l'élimination de l'anhydride carbonique, qui peut être réalisé à l'aide des solutions d'absorption connues ou par l'eau sous pression. Les gaz pratiquement exempts d'anhydride carbonique sont alors

mélangés avec le gaz frais, et le mélange est envoyé au four de synthèse.

On fait arriver à contre courant des gaz qui viennent de quitter le four de synthèse, dans un échangeur de chaleur, les gaz renvoyés avant le lavage des huiles. On peut alors réaliser le procédé de l'invention selon la figure 2, en mélangeant le courant gazeux partiel, largement libéré de l'anhydride carbonique qu'il contient, avec le gaz frais encore froid, puis en mélangeant l'ensemble au courant gazeux renvoyé avant le lavage des huiles. Les gaz réunis traversent alors un échangeur de chaleur, que parcourent également les gaz sortant du four.

*Exemple.* — On se sert d'un catalyseur renfermant 100 parties en poids de Fe, 25 parties en poids de Cu, 5 parties en poids K<sub>2</sub>O et 25 parties en poids de SiO<sub>2</sub>. On réduit ce catalyseur pendant 80 minutes à 180° par l'hydrogène, avec une vitesse de gaz de 1,5 cm/sec., de façon à avoir 25 % du fer présent à l'état métallique. La température de synthèse est 220° et la pression des gaz 20 atmosphères. Le rapport H<sub>2</sub> : CO dans le gaz frais est 1,59. L'élimination de gaz résiduel est d'environ 15 % de la quantité de gaz frais.

Le gaz frais renferme (% en volumes) : 1,8 % CO<sub>2</sub>; 35,9 % CO; 60,5 % H<sub>2</sub> et 1,8 % N<sub>2</sub>. Le gaz pénétrant dans le four renferme 8,5 % CO<sub>2</sub>; 0,5 % C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>; 24,5 % CO; 48,9 % H<sub>2</sub>; 8,4 % CH<sub>4</sub> et 9,2 % N<sub>2</sub>. Le gaz renvoyé après lavage de l'anhydride carbonique contient 0,0 % CO<sub>2</sub>; 0,6 % C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>; 23,6 % CO; 50,3 % H<sub>2</sub>; 11,4 % CH<sub>4</sub>; 14,0 % N<sub>2</sub>. Le mélange, constitué par le gaz de retour libéré de l'anhydride carbonique et par le gaz frais, possède la composition suivante : 1,4 % CO<sub>2</sub>; 0,2 % C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>; 32,7 % CO; 57,6 % H<sub>2</sub>; 3,3 % CH<sub>4</sub>; 4,8 % N<sub>2</sub>. Le gaz résiduel renferme 12,0 % CO<sub>2</sub>; 0,2 % C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>; 22,0 % CO; 46,1 % H<sub>2</sub>; 8,1 % CH<sub>4</sub> et 11,6 % N<sub>2</sub>.

La transformation CO + H<sub>2</sub> s'élève à 89,0 %. Les gaz de retour représentent environ 80 % de

la quantité de gaz frais et l'élimination de gaz résiduel environ 8 à 9 % de gaz frais.

L'invention ne modifie pas la charge du catalyseur, et, ainsi que l'indiquent les chiffres précédents, permet d'atteindre en un stade une transformation allant jusqu'à 90 % et au-delà.

#### RÉSUMÉ

La présente invention concerne un procédé d'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone avec retour d'une partie des gaz quittant le four de synthèse, caractérisé par les points suivants considérés isolément ou en combinaison :

1° Les gaz de retour sont divisés en deux courants distincts dont l'un est renvoyé au four de synthèse sans séparation de l'anhydride carbonique, tandis que l'autre est libéré le plus largement possible de son anhydride carbonique puis mélangé avec le gaz frais arrivant au four;

2° Le courant gazeux partiel libéré de son anhydride carbonique des gaz quittant le four de syn-

thèse, est mélangé au gaz frais puis, avant l'échangeur de chaleur avec les gaz sortant du four, au courant gazeux renvoyé sans séparation de l'anhydride carbonique;

3° Le courant gazeux partiel non libéré de son anhydride carbonique des gaz quittant le four de synthèse, est renvoyé au circuit sans séparation des hydrocarbures légers qu'il renferme encore;

4° Le courant gazeux partiel des gaz de retour, dont on doit éliminer l'anhydride carbonique, est libéré au préalable des produits de synthèse légers qu'il renferme par un lavage des huiles, un traitement à basse température ou un traitement par du charbon actif.

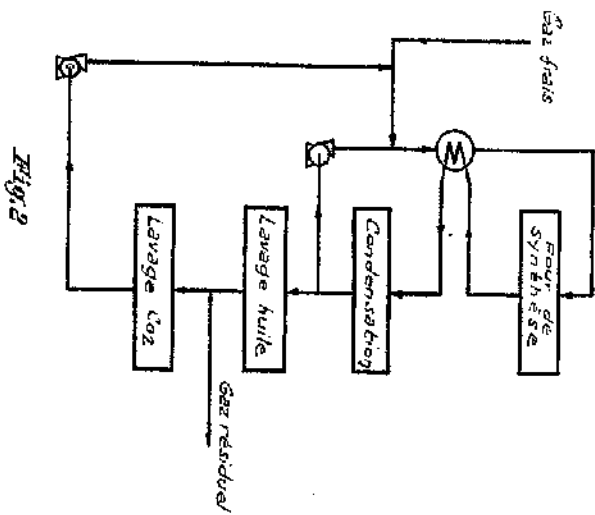
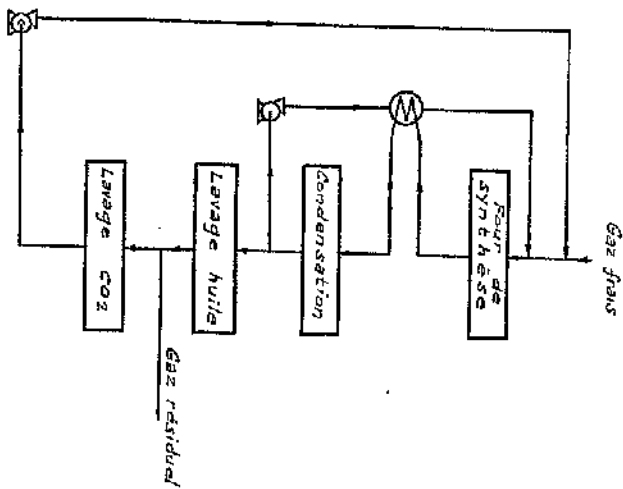
Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT  
et Société dite :

LURGI GESELLSCHAFT FÜR WÄRMETECHNIK M. B. H.

Par représentation :

G. BRAT DE LOUËNE, André ARNEGAUD & G. HOUSSARD.

Rubrique: Axiomatique et Spécie chim  
Ergi Gesellschaft für Varmesind m. H. H.



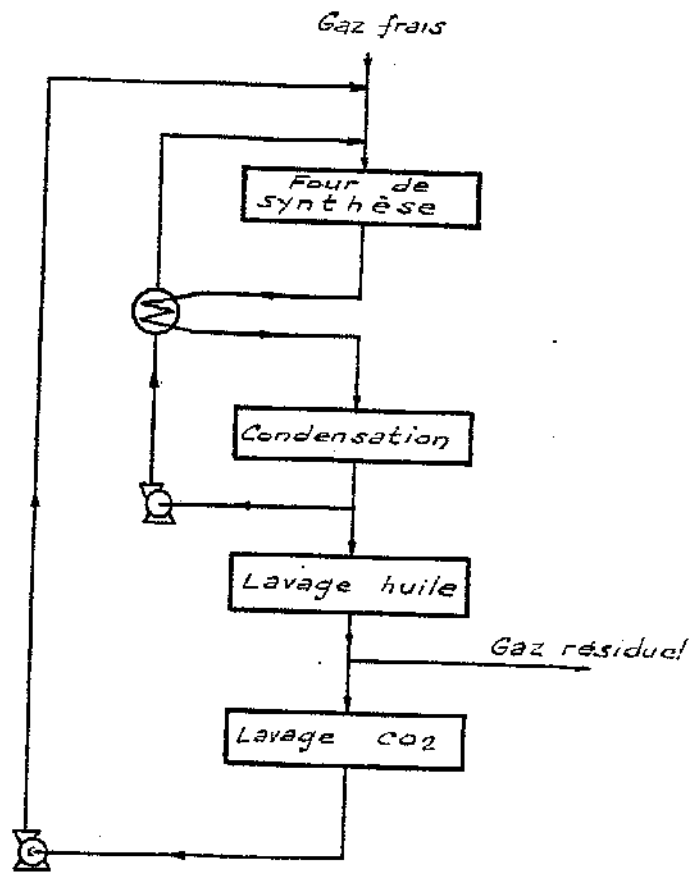


Fig.1

Société dite :  
chemie Aktiengesellschaft et Société dite  
gi Gesellschaft für Wärmetechnik m. b. H.

P. unique

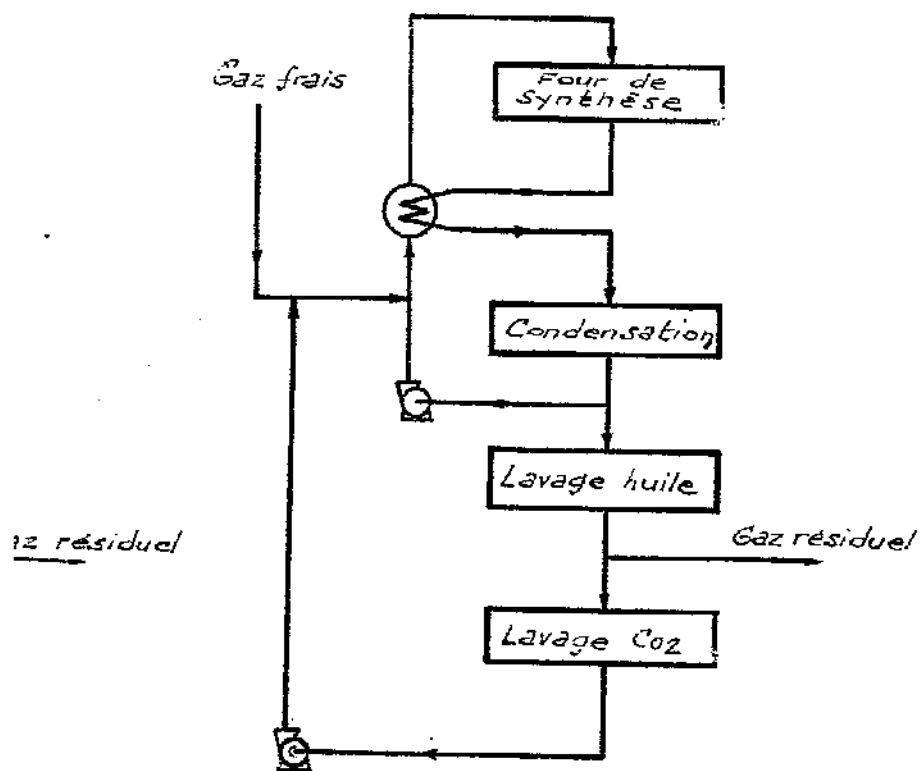


Fig. 2