

**Procédé pour la préparation d'un mélange gazeux avec un rapport oxyde de carbone-hydrogène déterminé à partir de gaz riche en oxyde de carbone.**

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 25 février 1949, à 14<sup>h</sup> 13<sup>m</sup>, à Paris.

Déposé le 9 avril 1952. — Publié le 25 juin 1952.

*(Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7, de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.)*

Comme matière première pour de nombreuses synthèses industrielles, on utilise des mélanges de gaz contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, tels qu'ils sont obtenus lors du traitement des combustibles solides, liquides et gazeux avec de l'air, de l'oxygène et le cas échéant de la vapeur d'eau. La plupart du temps, il s'agit là de mélanges gazeux qui sont relativement riches en oxyde de carbone, tels que le gaz à l'eau qui présente un rapport oxyde de carbone-hydrogène d'environ 1 : 1,2. Souvent la teneur en oxyde de carbone est même plus élevée de telle sorte qu'on n'a parfois à sa disposition qu'un gaz composé surtout d'oxyde de carbone.

De nombreux procédés chimiques, par exemple la préparation d'hydrocarbures par hydrogénation de l'oxyde de carbone à l'aide d'un catalyseur de contact au cobalt, exigent des mélanges gazeux qui soient relativement riches en hydrogène. L'hydrogénation de l'oxyde de carbone conduite avec un catalyseur au cobalt traite, par exemple, des mélanges gazeux, qui contiennent, pour une partie en volume d'oxyde de carbone, deux parties en volume d'hydrogène. Étant donné que la préparation d'un mélange gazeux de ce genre n'est pas possible par voie directe, on avait jusqu'ici transformé (converti l'oxyde de carbone), d'une partie du courant de gaz à l'eau en gaz carbonique et hydrogène sur des catalyseurs appropriés. Le gaz carbonique, qui a pris naissance, peut, le cas échéant, être éliminé ensuite par lavage à l'eau sous pression ou de toute autre manière appropriée. Par mélange de cette partie du gaz fortement enrichi de cette manière en hydrogène, on peut préparer des gaz de synthèse avec des rapports oxyde de carbone-hydrogène différents. La conversion des gaz conduite avec une partie des gaz occasionne des frais supplémentaires sans contre-partie.

On a trouvé que les gaz riches en oxyde de carbone, par exemple, le gaz à l'eau, peuvent être

transformés d'une manière beaucoup plus avantageuse en gaz de synthèse, ayant un rapport oxyde de carbone-hydrogène différent, lorsqu'une partie du gaz qui s'échappe, riche en oxyde de carbone est utilisée, pour l'hydrogénation de l'oxyde de carbone à la pression voisine de la pression normale avec un catalyseur de contact au fer; les gaz de synthèse restants étant ensuite mélangés à l'autre partie du gaz riche en oxyde de carbone en quantité telle que l'on obtienne le rapport oxyde de carbone-hydrogène recherché. Cette production de gaz de synthèse n'occasionne aucun frais supplémentaire parce qu'elle fournit des produits de grande valeur.

On sait que les catalyseurs de contact au fer, qui sont employés pour l'hydrogénation de l'oxyde de carbone à une pression voisine de la pression atmosphérique, donnent, en général, un taux de travail, suivant lequel, à la pression atmosphérique, ils n'utilisent pas suivant la théorie un gaz à l'eau normal, mais agissent essentiellement pour transformer l'oxyde de carbone du gaz. Un gaz à l'eau de composition habituelle se laisse traiter, pour une transformation d'environ 95 % de l'oxyde de carbone, de telle sorte qu'il reste un gaz qui contient 40-43 % en volume de gaz carbonique, environ 3-4 % en volume d'oxyde de carbone, et 33 à 40 % en volume d'hydrogène.

Lorsque la synthèse proposée à la place de la conversion est conduite de telle sorte qu'on ne transforme que 80 à 90 % de l'oxyde de carbone, on obtient un gaz restant dont la composition est sensiblement : 33 à 35 % en volume de gaz carbonique, 8 à 10 % en volume d'oxyde de carbone et 39 à 43 % en volume d'hydrogène, ce qui correspond à un rapport oxyde de carbone-hydrogène d'environ 1 : 4 à 1 : 5. Les gaz restants de cette hydrogénation de l'oxyde de carbone avec un catalyseur de contact au fer sont enrichis en hydrogène de manière à pouvoir régler à volonté le rap-

port oxyde de carbone-hydrogène d'un gaz à l'eau utilisé comme matière première. On peut obtenir ainsi des mélanges gazeux susceptibles d'être traités avec des catalyseurs au cobalt selon la technique sans avoir besoin de séparer le gaz carbonique d'avec les gaz restants de la synthèse par catalyseur au fer. Ceci présente une importance particulière lorsque les catalyseurs de contact au cobalt sont utilisés à la pression atmosphérique ordinaire et que, par suite, l'incorporation d'un lavage à l'eau sous pression exige des mesures particulières.

Les avantages généraux du mode opératoire suivant l'invention consistent en ce que, à la place de la conversion des gaz employée actuellement et entraînant des frais supplémentaires, on utilise une synthèse avec des catalyseurs de contact au fer qui donnent des produits particulièrement précieux. Outre les hydrocarbures riches en oléfine ayant des points d'ébullition dans le domaine de ceux de l'essence et des huiles Diesel, il se produit aussi de grandes quantités d'hydrocarbures à poids moléculaire élevé qui, du point de vue économique, sont particulièrement précieux. Avec des catalyseurs de contact au fer spéciaux, on peut, dans la synthèse sous la pression normale, obtenir, par exemple 20 à 32 % de produits de réaction, sous forme d'hydrocarbures, ayant un point d'ébullition supérieur à 320° C. Environ la moitié d'entre eux sont des cires dures avec un point d'ébullition supérieur à

460° C, tandis que l'autre partie se compose d'un résidu paraffinique, qui bout entre 320° et 460° C.

#### RÉSUMÉ.

La présente invention a pour objet un procédé pour la préparation d'un mélange gazeux avec un rapport oxyde de carbone-hydrogène déterminé, à partir de gaz riches en oxyde de carbone et en particulier à partir de gaz à l'eau par mélange de gaz riches en hydrogène, procédé présentant les caractéristiques suivantes considérées isolément ou en combinaison :

1° Une partie des gaz riches en oxyde de carbone est employée pour l'hydrogénation de l'oxyde de carbone sous une pression voisine de la pression atmosphérique en présence d'un catalyseur de contact au fer, la quantité de gaz restants étant ensuite mélangée à l'autre partie du gaz de départ riche en oxyde de carbone, suivant des proportions telles que l'on obtienne le rapport oxyde de carbone-hydrogène demandé;

2° Les gaz obtenus sont utilisés comme gaz de départ pour l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone avec un catalyseur de contact au cobalt.

Société dite :

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par représentation :

G. BEAT DE LOUVÈNE, André ARMEINGAUD et G. HOESSARD.