

BREVET D'INVENTION

Gr. 14. — Cl. I.

N° 1.046.822



Procédé d'hydrogénation catalytique d'oxyde de carbone avec formation préférentielle des composés oxygénés.

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

Demandé le 1^{er} septembre 1951, à 11^h 20^m, à Paris.

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

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 6 septembre 1950, au nom de Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT. — Déclaration des déposants.)

Avec un étage aussi bien qu'avec plusieurs étages, on travaille déjà dans l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone avec recyclage des gaz de synthèse. Une partie du gaz résiduel de chaque étage revient au point d'entrée du gaz du même étage en tenant compte des proportions utilisées dans le circuit.

Entre les différents étages, les produits de synthèse formés sont totalement ou partiellement retirés du mélange gazeux au moyen d'appareils de condensation ou à charbon activé. On intercale souvent un laveur de l'acide carbonique. On introduit aussi en supplément, entre les étages, des gaz frais riches en oxyde de carbone et en hydrogène.

De cette façon, d'une part on retire les produits formés pour ne pas les soumettre au traitement catalytique dans les étages suivants et, d'autre part, on agit sur les conditions d'équilibre. On peut ainsi amener à la meilleure valeur le rapport de l'oxyde de carbone à l'hydrogène des gaz à traiter, lequel rapport détermine le rendement et le genre des produits de synthèse formés.

Lorsque, avec ce mode de travail connu, on veut obtenir, de préférence, des composés oxygénés, en particulier des alcools, on ne peut atteindre que très difficilement, dans les gaz de synthèse, la précision partielle élevée en hydrogène désirée, pour ce type spécial de réalisation de la synthèse, parce que le traitement du gaz dans les formes de synthèse demande, par comparaison avec l'oxyde de carbone, une consommation d'hydrogène sensiblement égale ou seulement de peu supérieure. En conséquence, le gaz n'est que mal utilisé lorsque l'on choisit pour obtenir des produits primaires riches en alcool un rapport H₂/CO élevé dans le gaz de synthèse.

On a trouvé, selon l'invention, qu'en effectuant par étages l'hydrogénation de l'oxyde de carbone en vue de former de préférence des produits oxygénés d'une part, il est possible de traiter de façon

particulièrement bonne et presque parfaite les constituants gazeux, à savoir en utilisant l'oxyde de carbone et l'hydrogène sensiblement dans la mesure du rapport des quantités réciproques existantes, et, d'autre part, on peut obtenir un rendement élevé en composés oxygénés, lorsque, dans l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone effectuée par étages, contrairement au mode de travail courant jusqu'ici, on fait passer directement les gaz recyclés, dans tous les étages successifs et que l'on ramène, continuellement au premier étage, comme gaz recyclé, une partie du gaz résiduel sortant du dernier étage, réuni au gaz frais, sans introduire ou enlever de gaz entre les étages. Il est alors particulièrement avantageux de débarrasser le gaz résiduel du dernier étage dans toute la mesure possible de l'anhydride carbonique qu'il contient au moyen de dispositifs ou de procédés connus, avant de le mélanger, avant le premier étage, comme gaz recyclé, au gaz de synthèse frais qui entre. En particulier, après les deux premiers étages, on peut intercaler un laveur de l'acide carbonique.

Le dessin représente un schéma de la circulation du gaz, selon l'invention, dans l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone.

Quatre fours ou étages de synthèse I à IV sont disposés les uns à la suite des autres. Chacun des étages comporte un échangeur de chaleur, 1, 2, 3 ou 4 dans ceux-ci les gaz sortants cèdent, dans toute la mesure possible, la chaleur qu'ils contiennent, aux gaz entrants. Pour séparer les produits de synthèse, chaque étage comporte en outre un dispositif de condensation et éventuellement aussi l'absorption.

Les dispositifs de séparation du produit de synthèse 5, 6, 7 et 8, sont placés en aval des échangeurs de chaleur 1 à 4. A la suite de chacun des dispositifs de séparation du produit de synthèse, 5 à 8, correspondant à chaque étages se trouvent des récipients

9 à 12 dans lesquels les produits liquides sont séparés des gaz qui poursuivent leur chemin.

Le gaz de synthèse frais arrive d'abord par la conduite 13 dans l'échangeur de chaleur 1, pour y être réchauffé par les gaz sortant du four I. Il est ensuite transformé catalytiquement dans l'étage de synthèse I. Les gaz résiduels passent avec les produits de synthèse de ce premier étage dans le dispositif séparateur 5, le récipient de séparation 9 et un laveur à acide carbonique 17. Ils passent ensuite dans l'échangeur de chaleur 2 pour être, à nouveau transformé catalytiquement dans l'étage II. Les gaz sortant de l'étage II passent dans l'échangeur de chaleur 2, le condensateur 6, le récipient de séparation 10 et un laveur à acide carbonique 18.

Les gaz sortants sont ensuite réchauffés dans l'échangeur 3 par les gaz sortants et ils arrivent ensuite dans le four III dont les produits de synthèse sortent comme gaz résiduels en passant dans un appareil réfrigérant 7 et un récipient séparateur 11. Il n'est pas prévu de laveur à acide carbonique dans cet étage, car il n'a plus guère d'effet pour l'étage suivant. Après que les parties gazeuses se sont réchauffées dans l'échangeur 4, elles sont encore transformées catalytiquement dans le four IV. Les gaz sortant de celui-ci passent dans l'échangeur 4 et sont débarrassés des produits de synthèse obtenus dans le condenseur 8 et dans le récipient de séparation 12.

Une petite partie des gaz résiduels finaux sortant du four IV quitte l'installation de synthèse par la conduite 14. Une beaucoup plus grande partie de ces gaz revient, par la conduite 15, dans la conduite d'entrée 13 du gaz frais. Dans cette conduite 15, est monté un laveur à acide carbonique 16 qui réduit, autant que possible, la teneur en acide carbonique des gaz sortant du four IV.

L'avantage principal de la circulation des gaz selon l'invention consiste en ce que, en utilisant les mêmes catalyseurs, on peut obtenir une plus grande formation de produits oxygénés que cela n'était le cas jusqu'ici avec un traitement du gaz de synthèse fait également presque sans résidu.

Le gaz résiduel de l'étage I qui, après séparation des produits de synthèse condensables, arrive dans le deuxième étage du procédé, est sensiblement plus riche en hydrogène que le gaz qui entre dans le premier étage.

Du fait de sa plus forte teneur en hydrogène, le deuxième étage (II) traite proportionnellement plus d'hydrogène que le premier étage. Les mêmes conditions se retrouvent dans le troisième et quatrième étage, chacun disposant d'un gaz plus riche en hydrogène que le précédent.

Du fait de cet excès d'hydrogène, allant continuellement en augmentant, on obtient une transformation d'hydrogène allant toujours en s'améliorant. Dans le quatrième étage de synthèse, ce mode de travail trouve, en général sa fin naturelle, parce

que l'oxyde de carbone introduit primitivement avec le gaz frais est déjà presque complètement consommé. À côté de constituants inertes (anhydride carbonique et azote) et du méthane formé obligatoirement dans l'hydrogénation de l'oxyde de carbone, le gaz résiduel de ce dernier étage ne consiste essentiellement qu'en hydrogène.

Lorsque l'on sépare l'acide carbonique, par lavage de ce gaz résiduel ou de sa partie qui est recyclée dans la synthèse, on dispose, comme addition au gaz de synthèse frais, d'un mélange gazeux qui augmente de façon intéressante, la teneur en hydrogène du gaz frais.

Du fait de l'augmentation de la teneur en hydrogène dans tous les étages, obtenue avec la circulation selon l'invention, on obtient une plus grande formation de produits oxygénés. Le pourcentage de transformation augmente d'étage en étage. La formation de méthane, reste, dans tous les étages, dans des limites supportables industriellement.

Exemple. — Dans une installation de synthèse à quatre étages, fonctionnant, selon l'invention, conformément au schéma du dessin, on a traité un gaz frais ayant la composition suivante (% en volume) : $\text{CO}_2 = 6\%$; $\text{CO} = 35,2\%$; $\text{H}_2 = 55\%$; $\text{CH}_4 = 0,2\%$; $\text{N}_2 = 3,6\%$. On a obtenu une transformation ($\text{CO} + \text{H}_2$) de 95 %, le produit final ayant la composition suivante (% en volume) : $\text{CO}_2 = 34,5\%$; $\text{CO} = 1,3\%$; $\text{H}_2 = 28,2\%$; $\text{CH}_4 = 13,5\%$; $\text{N}_2 = 22,5\%$.

Après le premier et le deuxième étages on lave le gaz de synthèse de telle sorte qu'il ne reste plus que 3 % CO_2 .

Aux gaz résiduels du quatrième étage on ajoute du gaz frais en proportion telle qu'il y ait, dans le gaz mis en circulation une partie en volume de gaz frais pour une partie en volume de gaz résiduel. La partie du gaz résiduel revenant dans la synthèse est également lavée jusqu'à ne plus contenir que 3 % CO_2 .

Dans les produits de la synthèse, il y avait 39,7 % d'hydrocarbures paraffiniques et oléfiniques et 60,3 % de composés oxygénés (en poids), lorsqu'on ne tient compte que de la partie en poids de carbone et d'hydrogène contenue dans les composés oxygénés. Avec les modes de travail actuels, on ne pouvait obtenir que 53,5 % de composés oxygénés (calculés comme partie contenant le carbone et l'hydrogène), avec un gaz de synthèse frais contenant 41 volume % CO et 50,2 volume % H_2 , avec la même charge de gaz frais et sensiblement la même transformation de gaz, avec une proportion dans la matière circulant dans chaque étage de 1 volume de gaz frais pour 2,5 volumes de gaz résiduel. Le procédé selon l'invention a donc amélioré le rendement en composés oxygénés de 12,7 %.

RÉSUMÉ

Procédé d'hydrogénation de l'oxyde de carbone

avec formation préférentielle de composés oxygénés, en plusieurs étages de synthèse successifs, avec séparation dans chaque étage des produits de synthèse et recyclage de gaz résiduels.

1° Les gaz résiduels du dernier étage sont introduits dans le premier étage, comme gaz recyclés, avec du gaz frais et ils circulent successivement dans tous les étages, sans autre addition ou retrait de gaz;

2° Avant d'entrer dans le premier étage, les gaz résiduels du dernier étage sont, pour une grande

partie, débarrassés de l'acide carbonique qu'ils contiennent;

3° Les gaz résiduels des premier et deuxième étages sont également débarrassés en grande partie de l'acide carbonique qu'ils contiennent.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT
et Société dite :

LURGI GESELLSCHAFT FÜR WÄRMETECHNIK M. B. H

Par présentation :

G. BEAU DE LOMÉNIE, André ARMENGAUD et G. HOUSSARD.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

et Société dite : Lurgi Gesellschaft für Wärmetechnik m. b. H.

