

Procédé pour l'hydrogénation de l'oxyde de carbone avec obtention simultanée de gaz de ville.

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

Demandé le 13 janvier 1953, à 13^h 55^m, à Paris.

Délivré le 17 février 1954. — Publié le 13 juillet 1954.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 16 janvier 1952, au nom de Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT. — Déclaration des déposants.)

Les avantages de la gazéification sous pression des combustibles à l'aide d'oxygène pur et avec addition de vapeur d'eau sont connus. Cette gazéification sous pression fournit un gaz à peu près exempt d'azote et très riche en hydrogène. Cette richesse en hydrogène empêche de pouvoir utiliser ainsi la gazéification sous pression pour l'obtention de gaz de départ destinés à la synthèse Fischer-Tropsch. La combinaison utile a donc été rendue possible en réalisant la gazéification sous pression destinée à l'obtention de gaz de synthèse pour la synthèse de Fischer et Tropsch avec addition de gaz carbonique dans le circuit. Une partie du gaz carbonique est ici dissociée en oxyde de carbone et la proportion de l'oxyde de carbone par rapport à l'hydrogène dans le produit de la gazéification sous pression est ainsi portée de 1 : 2 à 1 : 1, 4 et jusqu'à 1 : 1,2. Ces conditions de travail s'écartent des conditions optima de gazéification sous pression et fournissent d'ailleurs un gaz fortement chargé en acide carbonique, que l'on doit éliminer avant la synthèse.

La demanderesse a trouvé que l'on pouvait employer la gazéification sous pression de la façon habituelle, c'est-à-dire sans addition de gaz carbonique, de façon particulièrement favorable à l'obtention de gaz de synthèse pour l'hydrogénation de l'oxyde de carbone, en combinant la synthèse de Fischer et Tropsch avec l'obtention de gaz de chauffage comme le gaz de ville et le gaz de fours à coke, et en transformant le gaz résiduel de synthèse ainsi obtenu, un peu trop riche en oxyde de carbone, par conversion partielle et mélange avec la partie non convertie, en un gaz à pouvoir calorifique dont la teneur en oxyde de carbone soit inférieure à 10 %, et de préférence à 8 %, et dont la teneur en gaz carbonique soit située dans les limites habituelles. Il s'est alors révélé utile, en vue de la détermination du pouvoir calorifique du gaz, de ne

pas faire passer un faible courant partiel du gaz de synthèse par la synthèse, mais de l'envoyer directement à la conversion.

Dans la mise en pratique de l'invention, on part des combustibles usuels appropriés à la gazéification sous pression, par exemple de lignites ou de houilles non agglomérantes, et l'on gazéifie sous pression ces combustibles à l'aide d'oxygène et de vapeur d'eau, mais sans addition de gaz carbonique. La pression à utiliser dépend d'une part des combustibles dont on est parti, et d'autre part du gaz de ville que l'on désire obtenir comme produit final, donc du gaz de synthèse. On travaille en général sous des pressions de 10 à 40, et de préférence de 20 à 30 atmosphères. On sait que la proportion de l'hydrogène par rapport à l'oxyde de carbone dans le gaz de gazéification sous pression croît avec la pression de gazéification. Dans les conditions de pression préférentielles, on obtient un gaz dont la proportion $H_2 : CO$ est comprise entre 2,5 et 3, selon le produit de départ.

Dans cette gazéification sous pression, on obtient un gaz pauvre en azote, mais renfermant des quantités d'acide carbonique trop importantes pour la synthèse. Ce gaz est débarrassé dans une large mesure de son acide carbonique, ainsi que des composés sulfurés organiques et minéraux, des composés cyanés, des produits formant des résines et autres impuretés nuisibles à la synthèse, jusqu'à ce qu'on obtienne une pureté de synthèse. On peut utiliser ici les méthodes habituelles de purification. Les conditions de purification sont choisies de façon à obtenir un gaz renfermant moins de 2 % d'acide carbonique, de préférence de 0,5 à 1 %. On arrive à des résultats particulièrement bons en effectuant la purification à l'aide d'alcools inférieurs, en particulier de méthanol, d'éthanol, ou de leurs mélanges, et à basse température, entre - 30 et - 50°. Il est

bon de conduire cette purification sous la pression de gazéification.

Après purification, on obtient par exemple un gaz renfermant 61,0 % H_2 , 23,5 % CO , 14,0 % CH_4 , 0,5 % CO_2 et 1,0 % N_2 . Le rapport H_2 : CO de ce gaz est égal à 1 : 2,6. Ce gaz est trop riche en hydrogène pour permettre un traitement total dans le rapport indiqué de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène au cours de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone. Il ne serait donc pas entièrement utilisable comme gaz de synthèse pur.

Il possède, d'autre part, un pouvoir calorifique trop bas pour un gaz de ville normal, et encore plus pour un gaz de fours à coke. On peut, selon l'invention, éviter ces deux inconvénients en combinant la synthèse Fischer et Tropsch avec la production de gaz de ville ou de gaz de fours à coke, éventuellement en intercalant une conversion. Mais au cours de cette synthèse, on doit veiller, pour obtenir un gaz résiduel de synthèse approprié, à ce que soit consommé suffisamment d'oxyde de carbone par rapport à l'hydrogène pour avoir un gaz résiduel de synthèse le plus pauvre possible en CO . D'autre part, la consommation relative d'oxyde de carbone ne doit pas être poussée trop loin, ce qui rendrait alors nécessaire un lavage d'acide carbonique pour la totalité du gaz résiduel en raison de la formation trop importante de cet acide carbonique.

Parmi les différentes possibilités de synthèse, une synthèse en un étage sur catalyseurs au fer s'est montrée particulièrement bonne. Convient spécialement comme catalyseurs ceux qui renferment, à côté du fer, de la silice et un alcali, ainsi que du cuivre ou d'autres métaux activants, dans les proportions habituelles. La silice et l'alcali sont utilement introduits dans le catalyseur sous forme d'orthosilicate de potassium, à raison de 20 à 25 parties de SiO_2 pour 100 parties de fer. Afin d'éliminer l'excès d'alcali, le catalyseur est traité au cours de sa préparation par une quantité d'acide nitrique telle que l'on ait finalement dans la masse du catalyseur un rapport K_2O : SiO_2 d'environ 1 : 4 à 1 : 5. Les catalyseurs les plus convenables ne renferment pas en général de substances support, ou seulement de très faibles quantités. Mais il est utile de n'introduire que suffisamment d'orthosilicate de potassium pour obtenir la teneur désirée en alcali et d'incorporer le reste de la quantité nécessaire de silice sous une autre forme que l'orthosilicate, par exemple sous forme de terres décolorantes activées. On peut alors supprimer le lavage à l'acide nitrique. On arrive aux meilleurs résultats avec les catalyseurs décrits dans le brevet français n° 1.020.612 qui a été déposé par les demanderessees le 21 juin 1950 et la première addition à ce brevet, du 1^{er} avril 1952.

Il est bon d'effectuer la synthèse sous la pression de gazéification et avec une charge élevée du cataly-

seur. La charge est par exemple de 400 à 1 000 parties en volume de gaz de synthèse par partie en volume de catalyseur et par heure.

Le gaz résiduel est envoyé au circuit dans une proportion par rapport au gaz frais introduit pouvant être comprise entre 0,5 et 3,5.

Les conditions de synthèse décrites, en particulier la charge élevée du catalyseur, favorisent la conduite de la synthèse dans des tubes réactionnels de grandes dimensions. On utilise donc, selon l'invention, des tubes de plus de 5 m, de longueur de préférence de 10 à 12 m et d'un diamètre supérieur à 20 mm, de préférence compris entre 30 et 80 mm.

Le gaz résiduel renfermant encore des produits de synthèse est refroidi par échange de chaleur avec le gaz de synthèse, puis soumis à une condensation au cours de laquelle les hydrocarbures liquides se séparent et sont réunis avec les produits liquides extraits au cours de la synthèse. Le gaz sortant de la condensation est soumis à un lavage à l'huile afin de séparer les hydrocarbures gazeux. On obtient alors un gaz contenant par exemple 53,4 % H_2 , 10,1 % CO , 28,7 % CH_4 , 5,3 % CO_2 , 0,6 % d'hydrocarbures en C_2 et 1,9 % N_2 . Le rapport H_2 : CO de ce gaz est ainsi supérieur à 1 : 5.

Il est bon pour l'obtention du gaz de fours à coke d'abaisser la teneur en oxyde de carbone de ce gaz par conversion d'une partie, cette partie étant convertie de façon que la teneur en acide carbonique du gaz final obtenu reste située dans les limites habituelles. On procède par exemple en soumettant environ un quart du gaz à la conversion, le produit de conversion renfermant 56,8 % H_2 , 2,0 % CO , 26,6 % CH_4 , 12,3 % CO_2 , 0,6 % d'hydrocarbures en C_2 et 1,7 % N_2 . En mélangeant le quart du gaz résiduel soumis à la conversion avec les trois quarts non traités, on obtient un gaz renfermant 54,8 % H_2 , 7,9 % CO , 28,2 % CH_4 , 7,2 % CO_2 , 0,6 % d'hydrocarbures en C_2 et 1,8 % N_2 . Le pouvoir calorifique de ce gaz est de 4 660 cal/m³.

Les deux fractions de gaz sont en général déterminées de façon à soumettre à la conversion la plus petite fraction, de préférence de 1/5 à 1/3 de la totalité du gaz.

RÉSUMÉ

La présente invention concerne un procédé d'hydrogénation d'oxyde de carbone avec obtention simultanée de gaz de ville ou de gaz de fours à coke, caractérisé par les points suivants considérés isolément ou en combinaison :

1^o On soumet des combustibles appropriés à une gazéification sous pression à l'aide d'oxygène et de vapeur d'eau, sans addition d'acide carbonique, les gaz obtenus, débarrassés des composés sulfurés et de l'acide carbonique, sont soumis à une synthèse de Fischer et Tropsch, et le gaz résiduel, trop riche

en oxyde de carbone pour fournir du gaz de fours à coke, est transformé, sans lavage à l'eau sous pression ou autres extractions de CO_2 , par conversion d'une partie et mélange avec la partie non convertie, en un gaz dont la teneur en oxyde de carbone est inférieure à 10 %, de préférence à 8 %, et dont la teneur en gaz carbonique reste située dans les limites habituelles;

2° En vue de la détermination du pouvoir calorifique du gaz, on ne fait pas passer un faible courant partiel du gaz de synthèse par la synthèse, mais on l'envoie directement à la conversion;

3° La gazéification est effectuée sous une pression de 10 à 40 atmosphères, de préférence de 20 à 30 atmosphères;

4° Le produit de la gazéification sous pression est débarrassé du gaz carbonique, des composés sulfurés minéraux et organiques, des composés cyanés et autres impuretés nuisibles, par un traitement à l'aide d'alcools inférieurs effectué à basse température, de préférence sous la pression de gazéification;

5° On élimine le gaz carbonique au cours de la purification, de façon à avoir un gaz purifié renfermant moins de 2 %, de préférence de 0,5 à 1 % de gaz carbonique;

6° La synthèse est réalisée dans des conditions telles qu'on obtienne un gaz résiduel dont la proportion $\text{H}_2 : \text{CO}$ soit plus élevée que celle du gaz de synthèse, par exemple en un étage et sur des catalyseurs au fer contenant un alcali, 20 à 25 parties de SiO_2 pour 100 parties de fer, et dont le rapport oxyde alcalin : SiO_2 , calculé en $\text{K}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ soit de 1 : 4 à 1 : 5, contenant en outre du cuivre ou

d'autres métaux activants dans les proportions habituelles, et aucune substance support ou seulement de très faibles quantités, de préférence sur les catalyseurs décrits dans les demandes de brevet citées plus haut en référence;

7° La synthèse est conduite avec une charge de catalyseur supérieure à 100 parties en volume, de préférence de 400 à 1 000 parties en volume, de gaz de synthèse par partie en volume de catalyseur et par heure;

8° La synthèse est réalisée sous la pression de gazéification;

9° On effectue la synthèse avec une proportion de gaz résiduel par rapport au gaz frais introduit, comprise entre 1 : 0,5 et 3,5;

10° La synthèse est réalisée dans des tubes de réaction de grandes dimensions, de plus de 5 m de longueur, de préférence de 10 à 12 m, et d'un diamètre supérieur à 20 mm, de préférence de 30 à 80 mm;

11° Le gaz résiduel de synthèse, après échange de chaleur avec le gaz de synthèse, est soumis à une condensation pour la séparation des hydrocarbures liquéfiables et à un lavage à l'huile pour la séparation des hydrocarbures gazeux, puis divisé en deux parties dont la plus petite, de préférence 1/5 à 1/3 du gaz total, est soumise à une conversion puis à nouveau mélangée avec le gaz non traité.

Société dite :

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT et Société dite :
LURGI GESELLSCHAFT FÜR WÄRMETECHNIK M. R. H.

Par procuration :

G. BRAD DE LOMÈNE, André ARMENGAUD & G. HOUSSARD.