

BREVET D'INVENTION.

Gr. XIV. — Cl. 8.

N° 623.068

2034

Procédé pour effectuer des réactions catalytiques.

Société dite : LAZOTE Inc. résidant aux États-Unis d'Amérique.

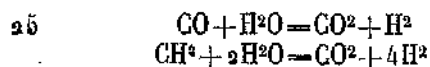
Demandé le 22 septembre 1926, à 15^h 24^m, à Paris.

Délivré le 14 mars 1927. — Publié le 15 juin 1927.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 24 septembre 1925. — Déclaration du déposant.)

5 Cette invention a trait à un procédé pour effectuer avec des mélanges gazeux contenant de l'hydrogène, des réactions catalytiques dans lesquelles la présence de l'oxyde de carbone est préjudiciable.

Dans les nombreux procédés chimiques industriels dans lesquels on fait usage d'hydrogène, comme par exemple dans la synthèse de l'ammoniac, la question d'une source
10 d'hydrogène peu coûteux présente une grande importance économique. Une façon d'obtenir l'hydrogène à bon compte consiste à liquéfier partiellement des combustibles gazeux riches en hydrogène tels que le gaz à l'eau le gaz de
15 four à coke, etc., de telle sorte que les éléments de ces gaz les plus facilement condensables, comme l'oxyde de carbone, le méthane, etc, se séparant de l'hydrogène par liquéfaction. On peut aussi obtenir de l'hydro-
20 gène en séparant l'anhydride carbonique de mélanges d'hydrogène et d'anhydride carbonique produits par la conversion catalytique de vapeur d'eau et dioxyde de carbone ou de vapeur d'eau et d'hydrocarbures :



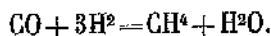
L'hydrogène de toutes ces sources contient invariablement de l'oxyde de carbone résiduel, qui est en général extrêmement préjudiciable dans les procédés catalytiques, en ce sens qu'il

se comporte à la façon d'un poison pour beau- 30 coup de catalyseurs. Ceci s'applique, par exemple, aux procédés de fabrication d'ammoniac synthétique dans lesquels la présence d'une quantité aussi faible que 0,01 % d'oxyde decarbone dans le mélange azote-hydrogène 35 peut nuire sérieusement à l'activité du catalyseur sous certaines conditions de travail.

Il a été proposé antérieurement à la présente invention de séparer de l'hydrogène un tel oxyde de carbone résiduel en faisant passer 40 les gaz sur de la chaux sodique ou du carbure de calcium chauffés ou en les faisant passer sous pression à travers des solutions ammoniacales de sels cupreux ou des solutions chaudes de soude caustique. Toutefois, la dé- 45 pense qu'impliquent de tels procédés d'élimination de l'oxyde de carbone est prohibitive quand il s'agit de purifier des gaz contenant de l'hydrogène dont la teneur en oxyde de carbone est modérément élevée, et ce princi- 50 palement à cause des grandes quantités de matières utilisées dans ces procédés. Le fait est particulièrement important en ce sens que, dans la fabrication de l'hydrogène par la liquéfaction partielle du gaz à l'eau ou d'un 55 gaz analogue, la pression de travail, et par conséquent le coût, sont d'autant plus grands que la teneur en oxyde de carbone de l'hydrogène est plus faible ; de même, le coût de la fabrication de l'hydrogène par la conversion 60

de l'oxyde de carbone ou des hydrocarbures à l'aide de vapeur d'eau augmente si l'on abaisse la teneur de l'hydrogène en oxyde de carbone, puisque les exigences relatives au catalyseur et à la consommation de vapeur d'eau sont plus que proportionnellement augmentées de ce fait.

Du point de vue du coût des matières, un procédé catalytique pour l'épuration d'hydrogène contenant des quantités relativement faibles d'oxyde de carbone serait extrêmement désirable. Il avait déjà été proposé une méthode de ce type, notamment la méthanation catalytique de l'oxyde de carbone, dans laquelle l'oxyde de carbone que renferme le mélange gazeux réagit, lorsqu'on le fait passer sur un catalyseur convenable dans des conditions de température convenables, sur une partie de l'hydrogène pour former du méthane et de l'eau conformément à la réaction :



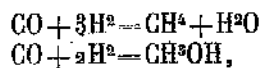
L'eau est enlevée par condensation ou absorption et le méthane continue son chemin avec l'hydrogène jusqu'à la chambre de réaction dans laquelle l'hydrogène est appelé à être utilisé.

Quoique une telle méthode d'élimination de l'oxyde de carbone puisse être réalisée effectivement, elle présente divers inconvénients qui lui sont propres. Par exemple, un des produits de l'épuration, notamment le méthane, reste dans l'hydrogène, étant donné qu'on ne connaît pas de méthode commode permettant de l'en éliminer. Ce méthane occupe le même volume que l'oxyde de carbone à l'aide duquel il a été produit, et la dilution qui en résulte de l'hydrogène provoque une diminution de l'efficacité de la réaction dans laquelle l'hydrogène est ultérieurement employé. De plus, la présence du méthane dans l'hydrogène constitue un inconvénient dans certains procédés catalytiques tels que la synthèse de l'ammoniaque pour cette autre raison que le méthane peut subir une décomposition partielle dans la chambre de réaction, se carburer de ce fait et diminuer ainsi l'activité du catalyseur. Finalement, la quantité d'hydrogène utilisée n'est pas inférieure à trois volumes par volume d'oxyde de carbone éliminé.

La demanderesse a découvert qu'on peut

améliorer les réactions catalytiques effectuées avec des mélanges gazeux contenant de l'hydrogène contaminé par des oxydes de carbone en faisant préalablement passer le mélange gazeux sous une pression élevée sur un catalyseur capable de faire réagir l'oxyde de carbone avec une partie de l'hydrogène pour donner naissance à des hydrocarbures oxygénés. En d'autres termes, la demanderesse a trouvé qu'il est possible, en faisant passer les mélanges gazeux sur un catalyseur de ce type, non seulement de diminuer considérablement la concentration de l'oxyde de carbone, mais même d'éliminer cet oxyde à peu près complètement. De préférence, il convient que la pression appliquée soit celle à laquelle la réaction subséquente est réalisée. Par un refroidissement suffisant des produits gazeux de l'épuration, effectué de préférence sous la même pression initiale, les hydrocarbures oxygénés peuvent être condensés et retirés à l'état liquide. Les gaz contenant de l'hydrogène peuvent alors être conduits, de préférence encore sous une pression sensiblement égale à la pression initiale, et le cas échéant après une nouvelle épuration, à l'appareil dans lequel la réaction finale est effectuée.

Le fait que cette méthode d'élimination de l'oxyde de carbone est possible est d'autant plus surprenant qu'on pouvait croire que, en opérant sous pression et en présence du grand excès d'hydrogène qui existe toujours quand il s'agit d'épurer de l'hydrogène contenant des quantités relativement faibles d'oxyde de carbone, il se formerait du méthane à l'exclusion d'hydrocarbures oxygénés. En fait, de l'un des deux types de réaction suivants :



le premier s'achève facilement même aux basses températures et à la pression atmosphérique, alors que le second ne se produit à un degré mesurable que sous pression; et l'on aurait cru pouvoir conclure de considérations théoriques que la première réaction serait la plus favorisée par un excès d'hydrogène.

Le zinc, le zinc-chrome ou le chrome-cuivre sont mentionnés à titre d'exemples de catalyseurs propres à l'élimination de l'oxyde de carbone. Les catalyseurs peuvent être préparés et introduits avantageusement sous forme

d'oxydes ou de mélanges de ces métaux. Lorsqu'on fait usage de mélanges, un des oxydes semble se comporter à la façon d'un agent favorisant l'action catalytique de l'autre. Le
5 fer peut être employé comme catalyseur si l'on maintient une température suffisamment basse et s'il n'y a pas d'objection à la formation de méthane, formation qui peut accompagner
celle d'hydrocarbures oxygénés par suite de
10 l'action mutuelle de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène en présence du fer.

Comme exemple des hydrocarbures oxygénés ainsi produits, l'alcool méthylique peut être formé suivant la réaction chimique :



L'élimination de l'oxyde de carbone à l'aide d'une réaction telle que celle qui précède est effectuée avec une consommation d'hydrogène plus petite que celle requise dans la conver-
20 sion de l'oxyde de carbone en méthane ou autres hydrocarbures. De plus, on obtient cet avantage additionnel que les hydrocarbures oxygénés peuvent être enlevés facilement dans une mesure pratiquement complète du reste
25 du mélange gazeux par simple condensation, la seule impureté gazeuse restant dans les gaz et les diluant étant le méthane ou autre hydrocarbure susceptible d'être produit. Ceci dépendra en grandeur des conditions de travail
30 et du catalyseur employé.

Un autre bénéfice dérivé du présent procédé comme résultat de la nature de ses produits est que, par condensation des hydrocarbures oxygénés, de l'alcool méthylique par exemple,
35 l'élimination d'autres impuretés indésirables telles que l'eau, les composés du soufre et, le cas échéant, l'oxyde de carbone non converti et l'oxygène, s'il en existe, se trouve facilitée par l'action de lavage des hydrocarbures oxy-
40 génés condensés sur les gaz. Cette action est particulièrement avantageuse s'il existe du méthane (comme ce peut être le cas, par exemple, si l'on emploie du fer comme cata-
45 lyseur), étant donné que plus de 50 volumes de méthane se dissolvent dans 100 volumes d'alcool méthylique à la pression atmosphérique et qu'il s'en dissout beaucoup plus à des pressions supérieures. Les impuretés précédentes peuvent être présentes en quantités si
50 faibles qu'il ne soit pas possible de les détecter par les méthodes analytiques ordinaires, et

qu'elles n'influencent pas non plus la qualité des hydrocarbures oxygénés formés, en dépit du fait que, si on ne les éliminait pas, elles
seraient susceptibles d'avoir une influence dé- 55 létère sur le catalyseur sur lequel on fait ensuite passer les gaz, comme dans la synthèse de l'ammoniaque par exemple.

Les hydrocarbures oxygénés produits par le procédé ont une grande valeur commerciale. 60 La demanderesse a trouvé qu'on peut, en enlevant, de la façon décrite, la proportion de 2 % d'oxyde de carbone qui existe ordinairement dans le mélange azote-hydrogène destiné à la synthèse de l'ammoniaque, pro- 65 duire suffisamment d'hydrocarbures oxygénés tels que l'alcool méthylique, par exemple, pour diminuer notablement le coût de la fabrication de l'ammoniaque synthétique. Aucun des procédés connus jusqu'à ce jour 70 pour l'élimination de l'oxyde de carbone contenu dans l'hydrogène ou les gaz contenant de l'hydrogène n'avait permis de récupérer de tels sous-produits de valeur.

Le degré auquel l'oxyde de carbone est 75 converti d'une part en hydrocarbures oxygénés et d'autre part en méthane dépendra des conditions de travail, mais plus spécialement de la nature du catalyseur. Sous certaines condi- 80 tions, il peut être considéré comme recommandable d'employer un catalyseur qui enlèvera la plus grande partie mais non pas la totalité de l'oxyde de carbone, et ce, entièrement sous forme d'hydrocarbures oxygénés. Le reste de l'oxyde de carbone peut alors être 85 éliminé en faisant passer les gaz, toujours sous pression, sur un second catalyseur qui convertira l'oxyde de carbone en méthane, ou bien il se peut qu'on préfère enlever l'oxyde de carbone restant en faisant passer les gaz, 90 toujours sous pression, à travers un des absorbants ordinaires, précédemment mentionnés, de l'oxyde de carbone. Dans d'autres circonstances, il peut être désirable d'utiliser un catalyseur qui convertisse complètement l'oxyde 95 de carbone, alors même qu'une partie des produits de conversion serait du méthane.

Par l'application des catalyseurs dans les conditions décrites, l'anhydride carbonique peut aussi être éliminé et des hydrocarbures 100 tels que le méthane qui existent fréquemment dans les gaz contenant de l'hydrogène peuvent être transformés en produits condensables.

La façon de réaliser l'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples suivants dans lesquels on décrira son application à la synthèse de l'ammoniaque et à l'hydrogénation
5 d'huiles en se référant au dessin annexé qui représente schématiquement un appareil approprié à cet effet.

Exemple 1. — On comprime à 900 atmosphères à l'aide d'un surcompresseur 2 un
10 mélange d'azote et d'hydrogène exempt de poisons permanents des catalyseurs, tels que les composés du soufre, dans les proportions volumétriques de 1 à 3 et contenant approximativement 2 %, en volume, d'oxyde de car-
15 bone. En quittant le surcompresseur 2, les gaz se rendent à l'appareil catalytique 3, dans lequel ils passent sur un catalyseur à une température ne dépassant pas, de préférence, 400° C., et à une vitesse d'espace de 10.000.
20 (La vitesse d'espace est le courant de gaz horaire mesuré à la pression et à la température atmosphérique par unité de volume de catalyseur).

L'oxyde de zinc préparé en enflammant du
25 carbonate de zinc précipité à 400° C., dans un four à moufle peut être employé comme catalyseur. On peut encore préparer un catalyseur composé d'oxyde de zinc et d'oxyde de chrome par l'addition d'ammoniaque à une
30 solution mélangée de nitrates de zinc et de chrome suivie d'un filtrage, d'un lavage parfait et d'un séchage.

En quittant l'appareil de catalyse, les gaz, toujours sous pression, passent dans les tubes
35 d'un condenseur 4 sur lequel ruisselle de l'eau froide et pénètrent ensuite dans un récipient 5. Dans ce récipient, les hydrocarbures oxygénés qui ont été produits dans 3 et condensés dans 4, accompagnés d'impuretés quelconques
40 qu'ils sont susceptibles d'avoir séparées des gaz par lavage, se séparent des gaz et peuvent être retirés par le tuyau de vidange 6. Les gaz se rendent alors à l'épurateur 7 rempli de carbone actif en vue d'effectuer l'élimination
45 des traces restantes d'eau, d'alcool ou d'autres impuretés présentes. Cette phase d'épuration peut être nécessaire en raison du fait que, ainsi que l'a constaté la demanderesse, sous des pressions d'environ 1000 atmosphères,
50 les pressions de vapeur de l'alcool méthylique et de l'eau sont respectivement 5 et 3 fois environ celles qu'ils possèdent à la pression

atmosphérique, de sorte que si l'eau employé dans le condenseur 4 est à 20° C., environ, les gaz quittant 5 peuvent contenir jusqu'à 55 0,1 % d'alcool méthylique et 0,01 % d'eau, corps qui, s'ils n'étaient pas enlevés, nuiraient au catalyseur employé pour la synthèse de l'ammoniaque. En quittant 7, les gaz, toujours sous pression, sont conduits à l'appareil de
60 synthèse 8 dans lequel ils entrent en contact avec un catalyseur à base de fer préparé en fondant du Fe^3O_4 pur avec 2 % de son poids de Al_2O_3 pur, refroidissant ensuite, broyant et tamisant. Ce catalyseur est maintenu à
65 une température de 550° C. environ. L'ammoniaque formée dans 8 est liquéfiée par le passage des gaz à travers le condenseur 9 sur lequel ruisselle de l'eau froide. L'ammoniaque liquéfiée est recueillie en 10
70 et l'on peut faire recirculer les gaz résiduels à travers l'appareil 8, 9 et 10 ou les faire passer à travers une ou plusieurs unités de synthèse additionnelles; ou bien, si la conversion obtenue est déjà satisfaisante, on peut
75 les rejeter à l'atmosphère.

Exemple 2. — On comprime à 150 atmosphères à l'aide du surcompresseur 2 de l'hydrogène exempt de poisons permanents des catalyseurs, tels que les composés du soufre,
80 et contenant approximativement 2 %, en volume, d'oxyde de carbone. Du surcompresseur 2, le gaz se rend à l'appareil de catalyse 3 dans lequel il passe sur un catalyseur à une température ne dépassant pas, de préférence,
85 400° C., et à une vitesse d'espace de 10.000. En quittant l'appareil catalytique, le gaz, toujours sous pression, passe dans les tubes du condenseur 4 sur lequel ruisselle de l'eau froide et arrive dans le réservoir 5. Dans ce
90 réservoir, les hydrocarbures oxygénés produits en 3 et condensés en 4 (accompagnés de toutes impuretés qu'ils peuvent avoir extraites des gaz par lavage) se séparent du gaz et peuvent être retirés par le tuyau d'échappement
95 6. Le gaz se rend alors à l'épurateur 7 rempli de charbon actif ou d'un autre agent absorbant ou filtrant, en vue d'effectuer l'élimination des traces restantes d'eau, d'alcool ou d'autres impuretés qui pourraient détériorer
100 le catalyseur. L'hydrogène épuré par le traitement précédent est conduit, toujours sous la pression initiale, à un appareil du type ordinairement employé pour l'hydrogénation des

huiles et il est employé dans cet appareil pour hydrogéner des huiles de graines de coton ou des huiles analogues.

La vitesse d'espace spécifiée dans les exemples précédents peut être augmentée jusqu'à 100.000 ou davantage. La vitesse d'espace la plus favorable dans des conditions données dépendra de la nature des hydrocarbures oxygénés désirée et du degré auquel l'oxyde de carbone doit être éliminé.

Des produits huileux et des alcools de poids moléculaire supérieur à celui de l'alcool méthylique peuvent être obtenus en diminuant la vitesse d'espace; en ajoutant des oxydes alcalins au catalyseur; ou en augmentant la température du catalyseur employé dans le traitement des gaz de réaction.

Les avantages résultant de l'invention peuvent être obtenus en traitant des mélanges gazeux contenant jusqu'à 10 % d'oxyde de carbone, ce qui donne lieu à la production et à la récupération d'hydrocarbures oxygénés et permet de préparer de l'hydrogène exempt d'oxyde de carbone en vue de son emploi ultérieur dans les réactions catalytiques.

Dans la description qui précède, la réalisation possible du procédé à des pressions relativement élevées, quelquefois appelées « surpressions », et aussi à des pressions plus basses a été indiquée. La pression appliquée pour convertir l'oxyde de carbone dépendra dans une grande mesure de celle à laquelle la réaction finale est effectuée parce qu'il est désirable de maintenir une pression sensiblement constante en tous les points du système.

Diverses modifications peuvent être apportées aux détails du mode opératoire et à l'appareil employé sans s'écarter du cadre

de cette invention ni sacrifier les avantages 40 décrits.

RÉSUMÉ.

Un procédé pour effectuer des réactions catalytiques avec des mélanges gazeux contenant de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone, 45 consistant à convertir l'oxyde de carbone préalablement et sous pression par une réaction catalytique avec l'hydrogène du mélange en un hydrocarbure oxygéné, et à enlever ce dernier du mélange gazeux pendant que le mélange 50 est sous pression et avant que le dit mélange ait été délivré, toujours sous pression, au catalyseur en vue de la réaction principale; ce procédé pouvant en outre être caractérisé par les points suivants, ensemble ou 55 séparément :

1° On élimine l'oxygène combiné que renferme le mélange après l'élimination de l'hydrocarbure oxygéné et avant la réaction principale. 60

2° Il peut exister initialement dans le mélange gazeux une proportion d'oxyde de carbone pouvant s'élever jusqu'à 10 %.

3° On récupère l'alcool méthylique à titre de produit de la réaction catalytique préliminaire entre l'oxyde de carbone et l'hydrogène. 65

4° Le mélange gazeux contient de l'azote et de l'hydrogène et le catalyseur employé pour la réaction principale produit de l'amoniac. 70

5° On fait usage de zinc, de fer ou de mélanges de zinc et de chrome ou de chrome et de cuivre comme catalyseurs dans les réactions préliminaires. 75

Société dite : LAZOTE Inc.

Par procuration :

Société BRANDON, SIMONNOT et RANX.

