

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 812.883

Procédé de transformation catalytique d'oxydes du carbone, au moyen d'hydrogène, en hydrocarbures supérieurs.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 3 novembre 1936, à 16^h 3^m, à Paris.

Délivré le 15 février 1937. — Publié le 19 mai 1937.

(3 demandes de brevet et de brevets additionnels déposées en Allemagne : brevet, le 10 décembre 1935 ; brevets additionnels, les 31 décembre 1935 et 7 août 1936. — Déclaration du déposant.)

Dans la transformation catalytique de l'oxyde de carbone au moyen d'hydrogène pour donner des hydrocarbures supérieurs, on a constaté que tous les catalyseurs utilisés perdent de leur efficacité au bout d'un temps de fonctionnement relativement court. On a essayé de compenser la diminution de rendement par une augmentation de la température. Cette augmentation de la température n'est possible qu'entre des limites étroites et, de ce fait, la régénération ne peut être obtenue que pour peu de temps. Il n'est pas possible de pousser plus loin l'augmentation de température du fait de la formation, qui se produit alors, de trop grandes quantités de méthane. Le catalyseur doit donc, après un temps de service relativement court, être remplacé par une nouvelle quantité de catalyseur. Un catalyseur ainsi usagé ne peut pas être régénéré sans plus.

Or, on a constaté, suivant la présente invention, que l'on peut augmenter sensiblement la durée des catalyseurs en retirant, au bout de peu de temps, les matières qui s'y déposent et provoquent leur affaiblissement, telles que, par exemple, les paraffines à point de fusion élevé, avant que

ces matières aient affecté de façon sensible l'efficacité catalytique.

On sait depuis déjà longtemps que, dans la synthèse des hydrocarbures, la durée d'action d'un catalyseur est d'autant plus longue que l'on peut maintenir plus basse la température de la réaction. Néanmoins, on ne peut pas obtenir de périodes de fonctionnement plus longues que par, exemple 1 à 2 mois. Même pendant ces périodes de temps, on ne peut pas maintenir de façon permanente le rendement maximum et au bout de 1 à 2 mois la masse de catalyseur doit être régénérée en dehors du four de synthèse. On ne connaissait pas, jusqu'ici, de mode de travail permettant de maintenir les rendements désirés aux bases températures de réaction. La présente invention en donne le moyen.

L'effet affaiblissant des produits de la réaction non volatils qui se déposent dans le catalyseur se fait déjà sentir au bout de quelques jours. Par suite, conformément à l'invention, on retire ces matières du catalyseur au bout de cet intervalle de temps court, ce qui fait que l'efficacité catalytique primitive se trouve chaque fois restaurée sans qu'il soit nécessaire d'augmenter la

température de la réaction. Par exemple, dans les catalyseurs au cobalt, si l'on enlève constamment et de façon suffisamment poussée, les produits non volatils de la réaction, à des intervalles de temps déterminés, la durée antérieure des mêmes catalyseurs se trouve augmentée de plusieurs fois sa valeur, l'efficacité catalytique restant élevée et inchangée sans que l'on ait besoin d'augmenter la température de la réaction sensiblement au-dessus de la valeur initiale favorable. De ce fait, il est en outre possible de maintenir la température de réaction basse, de façon permanente, de sorte qu'il ne se dépose pas, dans la masse du catalyseur, de quantités nuisibles de produits secondaires d'un autre genre qui ne se forment qu'à des températures plus élevées et que l'on ne peut enlever d'aucune façon du catalyseur, à l'intérieur du four de synthèse.

Lorsque l'on donne de façon générale l'indication de travailler à température constante, ceci doit être compris en ce sens qu'une faible augmentation de température n'est pas exclue, à condition que celle-ci n'entraîne pas d'effets nuisibles. Si, au début, la synthèse s'effectue à une température de 185°, il ne serait pas interdit d'élever la température, par exemple jusqu'à environ 190°.

On peut enlever les produits non volatils de la réaction, par exemple par dissolution de ces matières à l'aide de solvants ou de mélanges de solvants, de façon connue en soi, par exemple à l'aide de benzol, d'alcools ou de fractions appropriées des huiles elles-mêmes obtenues par la synthèse. Conformément à la présente invention, il est avantageux pour la réalisation pratique du procédé, d'effectuer cette extraction dans le four de synthèse lui-même sans qu'il faille en retirer la masse de catalyseur, comme cela se faisait jusqu'ici.

On a constaté, en outre, que l'on pouvait retirer du catalyseur, de façon particulièrement simple, les produits non volatils de la réaction en traitant la masse de catalyseur à l'aide d'hydrogène ou de gaz ou de vapeurs contenant de l'hydrogène ou dégageant de l'hydrogène, par exemple de la vapeur d'eau, que l'on peut utiliser indi-

viduellement, mélangés les uns aux autres ou à la suite les uns des autres. On a fait, en outre, l'observation particulièrement importante que ce traitement peut se faire avec succès déjà aux températures basses de synthèse, par exemple 180 à 200°. Pour cette raison, le traitement du catalyseur par l'hydrogène peut se faire, conformément à l'invention, également dans le four de synthèse même lorsque ces fours fonctionnent avec de l'eau sous pression ou avec de l'huile en circulation comme moyens de réglage de la température, lesquels, ainsi qu'on le sait, ne permettent pas de températures de fonctionnement sensiblement plus élevées. On a constaté qu'il était particulièrement efficace d'extraire d'abord le catalyseur à l'aide d'un solvant, puis de le traiter à l'aide d'hydrogène, de la façon indiquée ci-dessus.

Les intervalles de temps au bout desquels s'effectue la régénération peuvent varier entre certaines limites. Par exemple, si on laisse baisser, entre chaque régénération, l'efficacité catalytique, par exemple de 5 %, il suffit d'effectuer la régénération à intervalles de plusieurs jours, par exemple huit. Le point capital est que la régénération de l'activité primitive s'obtient par enlèvement des matières non volatiles et non par le fait que l'on augmente de façon correspondante la température de réaction. Plus sont courts les intervalles de temps au bout desquels s'effectue la régénération, plus est faible la chute de rendement qui s'effectue entre temps. On peut effectuer la régénération, par exemple, tous les deux à trois jours ou tous les jours ou même plusieurs fois par jour et l'on obtient alors pratiquement un rendement constant et toujours élevé.

Si l'on retire du catalyseur les produits non volatils de la réaction, à des intervalles de temps suffisamment courts, les fluctuations dans la marche du four sont si faibles que l'on peut utiliser des organes fonctionnant automatiquement pour remplacer l'un par les autres le gaz de synthèse ou les gaz ou vapeurs utilisés pour le purgeage.

Ainsi qu'on l'a constaté, un avantage particulier du procédé suivant l'invention

consiste en ce que le rendement en produits liquides est en moyenne plus élevé que celui que l'on peut obtenir avec le même catalyseur, suivant n'importe laquelle des 5 façons connues jusqu'ici. En outre, on a constaté que ce procédé donne le moyen d'augmenter sensiblement les rendements en fractions désirées à poids moléculaire élevé des produits de la réaction, par rap- 10 port au procédé de synthèse dans lequel on travaillait sans régénération à intervalles fréquents, mais, à la place, avec augmentation fréquente de la température.

On va décrire plus en détail l'invention 15 à l'aide des exemples ci-dessous.

Exemple 1. — On fait passer sur un catalyseur : cobalt-thorium-kieselguhr, à environ 185-190° un mélange gazeux consistant en 28-29 % d'oxyde de carbone, 20 56-60 % d'hydrogène, le reste étant de l'anhydride carbonique et de l'azote. Toutes les vingt-quatre heures et chaque fois pendant une heure, on fait passer de l'hydrogène dans le catalyseur à 180-185°, en même 25 quantité horaire qu'on l'a fait précédemment pour le gaz de synthèse. Les carbures d'hydrogène paraffiniques, à poids moléculaire élevé, qui se sont formés pendant la synthèse et sont restés dans le catalyseur, 30 sont alors enlevés, en partie, sous forme de paraffine solide ou d'huiles à point d'ébullition élevé, en partie sous forme de méthane ou autres carbures d'hydrogène gazeux. Immédiatement après le traitement 35 à l'hydrogène, on fait de nouveau passer sur le catalyseur le mélange gazeux et celui-ci redonne immédiatement 100-110 gr. de produits liquides par mètre cube de mélange gazeux. On réussit de cette façon à 40 continuer à marcher pendant plusieurs mois sans qu'il faille introduire du catalyseur frais. Au cas où une partie des carbures d'hydrogène à poids moléculaire élevé à enlever devrait être retirée du 45 catalyseur autant que possible sans être modifiée, on traite le catalyseur d'abord par de la vapeur d'eau, puis par de l'hydrogène.

Exemple 2. — De façon à transformer 50 l'oxyde de carbone, pour une partie importante, en paraffine à point de fusion élevé, on fait passer un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène à température

élevée, sur un catalyseur au fer alcalinisé. A intervalle de quatre jours, on abaisse la température du catalyseur à environ 110°. 55 On enlève de la masse du catalyseur, par solution, à l'intérieur du four de synthèse, la paraffine à point d'ébullition élevé, à l'aide d'une fraction bouillant entre 130- 60 140°. Une fois que l'opération de mise en solution est terminée, on fait passer dans la masse du catalyseur de l'hydrogène en même temps que l'on amène de nouveau la température à la valeur élevée nécessaire pour la synthèse avec le catalyseur au fer. 65 Peu de temps après avoir atteint cette température, on fait de nouveau passer du mélange gazeux sur le catalyseur et l'on continue la synthèse jusqu'à la régénération suivante, qui s'effectue au bout d'en- 70 viron quatre jours. On sépare l'extrait par distillation en solvant, d'une part, et en paraffine à point d'ébullition élevé, d'autre part.

On a en outre constaté que pour la ré- 75 génération, en particulier de catalyseurs contenant du nickel et du cobalt, il fallait utiliser de préférence des gaz qui avaient déjà été débarrassés, dans une grande me- 80 sure, des oxydes de carbone, car le catalyseur, même dans cet état affaibli, provoque une transformation des oxydes de carbone, à l'aide d'hydrogène, en méthane, ce qui entraîne de ce fait une consommation inutile en hydrogène. En outre, il est 85 particulièrement avantageux d'effectuer la régénération sous pression et, de préférence, sous pressions de 50 à 150 atm.

Pour la régénération en temps voulu des catalyseurs, d'après le mode de fonction- 90 nement décrit ci-dessus du procédé de la demande, on fait passer dans le four de synthèse, pendant toute l'opération de régénération et de façon continue, de l'hydrogène ou un gaz contenant de l'hydrogène 95 et exempt d'oxyde de carbone, on enlève des gaz sortants, par refroidissement et par traitement au charbon activé, les constituants condensables et facilement absorbables et l'on rejette le gaz résiduel 100 quittant l'installation d'adsorption. Par exemple, si l'on utilise, pour la régénération des catalyseurs, un gaz qui contient 25 % d'azote et 75 % d'hydrogène, et

qui ne contient pas d'impuretés, c'est-à-dire, par exemple, un gaz de synthèse de l'ammoniaque, le gaz final quittant l'installation d'adsorption renferme encore, par exemple, en outre de l'azote et de 20 % de méthane, 45 % d'hydrogène, de sorte que seulement environ 1/3 de l'hydrogène amené au four de synthèse est utilisé pour la régénération des catalyseurs.

10 Jusqu'ici on s'abstenait d'utiliser à nouveau ce gaz résiduel pour la régénération du catalyseur en pensant que les gaz qui se formaient alors, par exemple le méthane, généraient la régénération ultérieure des catalyseurs.

15 Or, on a, en outre, trouvé que l'on peut obtenir une économie sensible en hydrogène lorsque l'on ramène, en circuit fermé, dans le four de synthèse à régénérer, la plus grande partie des gaz obtenus finalement et renfermant encore de l'hydrogène et que l'on introduit par heure dans le four de synthèse, seulement une quantité, plus petite de façon correspondante, d'hydrogène frais, pendant l'opération de régénération.

20 Alors que, par exemple, avec le mode de travail utilisé jusqu'ici, pendant la régénération d'un four de synthèse qui durait environ huit heures, on pouvait faire passer dans le four, de façon permanente, 100 mètres cubes à l'heure d'un gaz de synthèse de l'ammoniaque contenant 25 % N et 75 % H, on ramène dans le four de synthèse, à l'aide d'une soufflerie, par exemple environ 80 % du gaz quittant finalement l'installation d'adsorption de sorte qu'il suffit de faire passer par heure, dans le four de synthèse, une quantité d'environ 20 mètres cubes de gaz frais contenant de l'hydrogène. En ramenant le gaz obtenu finalement, on obtient une utilisation poussée du contenu en hydrogène, de sorte que, conformément au procédé, la partie non ramenée dans le four de synthèse du gaz obtenu finalement renferme, par exemple, en outre de 50 % de méthane et de 25 % d'azote, seulement 25 % d'hydrogène, si bien que, conformément au procédé, on économise 60 à 70 % de l'hydrogène amené effectivement jusqu'ici, pour la régénération des catalyseurs.

RÉSUMÉ.

Procédé de transformation catalytique d'oxydes du carbone, à l'aide d'hydrogène ou de gaz contenant de l'hydrogène, en 55 hydrocarbures supérieurs, caractérisé par les points suivants, ensemble ou séparément :

1° On retire de la masse du catalyseur, à intervalles de temps rapprochés, les produits de la réaction non volatils produits par la synthèse et se déposant dans la masse du catalyseur, sans augmenter sensiblement au-dessus de sa valeur primitive la température de la réaction et avant que ces matières aient influé, de façon sensible, sur l'efficacité catalytique; 60

2° On enlève du catalyseur les produits non volatils de la réaction à l'aide d'hydrogène, de gaz ou de vapeurs contenant de l'hydrogène ou cédant de l'hydrogène, par exemple de la vapeur d'eau, le traitement du catalyseur se faisant dans le four de synthèse et dans la gamme de température utilisée pour la synthèse; 70

3° On utilise des solvants pour dissoudre les produits de la réaction non volatils contenus dans le catalyseur, ce traitement se faisant dans le four de synthèse lui-même; 75

4° La régénération du catalyseur se fait en y faisant passer de l'hydrogène ou des gaz ou des vapeurs contenant ou cédant de l'hydrogène et dont on a enlevé au préalable les oxydes de carbone ou qui n'en contiennent pas de façon sensible; 80

5° La régénération du catalyseur se fait sous pression élevée;

6° La plus grande partie des gaz utilisés pour la régénération et dont on a retiré les produits de la réaction condensables et facilement adsorbables est ramenée en cycle fermé, pendant la réaction, dans le four de synthèse, et l'on n'introduit dans le four de synthèse que de faibles quantités d'hydrogène frais ou de gaz contenant de l'hydrogène. 85

Société dite :

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

Société BRANDON, SIMONNOT et RINUY.