

SECRETARIAT D'ÉTAT A LA PRODUCTION INDUSTRIELLE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 877.792

1895

Procédé pour l'utilisation de gaz pauvres industriels dans des opérations de synthèse.

Société dite : KOHLE- UND EISENFORSCHUNG G. M. B. H. résidant en Allemagne.

Demandé le 18 décembre 1941, à 13^h 26^m, à Paris.

Délivré le 14 septembre 1942. — Publié le 16 décembre 1942.

(2 demandes de brevet et de brevet additionnel déposées en Allemagne : brevet, le 7 février 1939; brevet additionnel, le 12 mars 1939. — Déclaration du déposant.)

Le procédé qui fait l'objet de la présente invention se rapporte à l'utilisation pour des opérations chimiques de gaz industriels, dits gaz pauvres, tels que, par exemple, les gaz de hauts fourneaux et les gaz de gazogènes à houille ou à coke. Les gaz de ce genre contiennent, outre un peu d'hydrogène, une teneur en oxyde de carbone pouvant aller jusqu'à 30 % environ. Leur teneur en éléments inertes formés surtout d'azote va de 50 % environ à 60 % et au delà. Leur pouvoir calorifique n'atteint guère que 900 à 1.300 grandes calories par mètre cube environ.

L'industrie a souvent, obligatoirement, de grands excès de gaz de ce genre, à forte teneur en gaz inertes. Leurs possibilités d'emploi sont très limitées; on les utilise principalement pour le chauffage et pour l'alimentation de moteurs à gaz. Leur forte teneur en éléments inertes leur a, jusqu'ici, interdit tout emploi dans les synthèses organiques.

Certains procédés, comme le lavage par des solvants appropriés, ou encore la réfrigération à basse température, permettent, sans doute, d'extraire de ces mélanges pauvres des constituants actifs et de les utiliser à l'état pur pour des synthèses. Mais ces

procédés sont compliqués et fort coûteux, surtout quand il s'agit de séparer une proportion relativement faible d'oxyde de carbone parmi un grand nombre d'autres constituants gazeux. C'est pourquoi ce mode de mise en œuvre des gaz pauvres n'a jamais pu trouver d'application industrielle.

L'invention réalise également une concentration des constituants utiles pour la synthèse organique (c'est-à-dire pour l'obtention d'hydrocarbures et de leurs dérivés oxygénés : alcools et aldéhydes); mais cette concentration est atteinte par une voie totalement différente de celle qu'empruntent les procédés connus.

Suivant l'invention l'enrichissement du gaz s'obtient par une augmentation de la pression totale; et à cet effet la pression est poussée assez loin pour que les pressions partielles des constituants réagissants présents dans le gaz de synthèse prêt à l'emploi soient à peu près égales aux pressions partielles correspondantes sous lesquelles les gaz purs sont mis en œuvre dans la même synthèse organique.

Il est connu, il est vrai, d'effectuer des synthèses organiques sous pressions élevées; mais l'emploi des hautes pressions, dans ce genre d'opérations, a uniquement pour effet

Prix du fascicule : 13 francs.

de déplacer les réactions d'équilibre dans le sens qui donne des rendements meilleurs. De plus, les mélanges gazeux que l'on emploie dans ce cas doivent avoir une teneur aussi faible que possible en éléments inactifs; cette condition oblige souvent l'industrie à recourir préalablement à d'énormes installations d'épuration et de séparation.

10 Au contraire, dans le nouveau procédé les constituants gazeux inertes restent associés aux gaz résistants. La valeur de la compression nécessaire pour obtenir la concentration voulue ne dépend que de la proportion des substances inertes dans les mélanges gazeux. Dans les cas où la synthèse se pratiquait déjà avec des gaz comprimés, la synthèse suivant le nouveau procédé se pratique avec des pressions plus élevées que celles que l'on emploie normalement; et cette augmentation de pression est choisie de telle sorte que les pressions partielles des éléments réagissants soient amenées sensiblement au niveau de la pression mise en œuvre usuellement dans cette même synthèse. Dans ces conditions la présence de grandes quantités de gaz inertes, notamment d'azote, n'a aucune influence gênante sur la marche des réactions utilisées pour des traitements préparatoires supplémentaires des mélanges gazeux, ni sur celles qui se déroulent au cours des synthèses elles-mêmes.

20 Pour obtenir l'hydrogène dont la présence à côté de l'oxyde de carbone est nécessaire pour la synthèse organique, une partie de l'oxyde de carbone contenu dans les gaz industriels est converti. A cet effet, tout ou partie du gaz, avant ou après la compression, est dirigé, avec de la vapeur d'eau, d'une façon connue, sur des catalyseurs appropriés. Les conditions de l'opération peuvent être choisies de telle sorte que des hydrocarbures présents ou introduits dans le gaz soient simultanément transformés en oxyde de carbone et vapeur d'eau et que, en outre, des composés organiques du soufre soient transformés en hydrogène sulfuré.

25 Dans les traitements subséquents d'élaboration des mélanges gazeux destinés à la synthèse, tels que séparation totale ou partielle de l'acide carbonique ou suppression des poisons de catalyseurs, de l'hydrogène

sulfuré par exemple, les constituants gazeux inertes n'apportent aucune perturbation; au contraire, la réalisation de ces opérations est dans tous les cas facilitée et améliorée considérablement par l'emploi de la pression; il en est de même pour la séparation ultérieure des produits de synthèse.

30 Avant, pendant ou après la conversion, d'autres gaz contenant ou fournissant de l'hydrogène peuvent être introduits dans le courant gazeux pour en régler la composition à la valeur voulue. Il est avantageux alors de faire ce mélange avec des gaz additionnels ayant une teneur aussi faible que possible en éléments inertes; on introduira par exemple de l'hydrogène très pur obtenu par électrolyse. On peut encore dans ce cas se dispenser totalement de la conversion.

35 Après achèvement de la synthèse organique, il reste des gaz résiduels appauvris en éléments réactifs. Ils peuvent être à nouveau comprimés, suivant le mode opératoire décrit ci-dessus, au besoin avec un nouveau réglage de la composition, jusqu'à obtention des pressions partielles nécessaires pour la synthèse puis être mis en œuvre dans un deuxième étage à pression plus élevée et éventuellement dans plusieurs étages à pression croissante. La valeur de la pression finale dépend de la quantité et de la valeur des produits à obtenir.

40 En raison de la forte teneur des gaz pauvres industriels en éléments inertes, il reste, à la fin des opérations, de grandes quantités de gaz résiduels, sous forte pression, contenant donc une fraction importante de l'énergie dépensée pendant la compression. La détente de ces gaz résiduels peut s'effectuer dans des machines appropriées; de cette manière une grande partie du travail de compression peut être récupérée et utilisée pour comprimer ou pour précomprimer de nouvelles quantités de gaz de départ. Cette disposition, grâce à laquelle une fraction déterminée de l'énergie introduite dans le processus est remise constamment en circulation en circuit fermé, contribue considérablement à l'abaissement du prix de revient et à la conduite économique du procédé.

45 Le procédé décrit permet ainsi de tirer un parti avantageux des gaz pauvres en

excès dans l'industrie et jusqu'ici inutilisables pour la synthèse, en les employant à produire des substances organiques de grande valeur.

	CO ²	CO	H ₂	CH ₄	N ₂
(I)	7,5	29,0	2,5	0,0	61,0 0/0

On le charge de vapeur d'eau et on le dirige à une température de 400 à 410° sur un catalyseur au fer activé. Il se produit ainsi une conversion partielle de l'oxyde

	CO ²	CO	H ₂	CH ₄	N ₂
(II)	21,9	8,9	17,7	0,0	51,5 0/0

Ce mélange gazeux est comprimé à 2,5 atmosphères; les pressions partielles de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène sont portées à la même valeur que dans un mélange gazeux industriel pour synthèse à la pression atmosphérique, comptant 31,2 % de CO et 62,0 % de H₂. Ce mélange sous pression fournit à la catalyse de bons rendements en hydrocarbures paraffiniques.

Exemple 2. — Le gaz de haut fourneau

	CO ²	CO	H ₂	CH ₄	N ₂
(III)	0,1	11,3	22,7	0,0	69,5 0/0

Il a été alors comprimé à 500 atmosphères et porté à 380° sur un catalyseur cuivre-zinc. Il se comportait ainsi comme un mélange gazeux formé de 1/3 d'oxyde de carbone et 2/3 d'hydrogène sous pression de 170 atmosphères. On a obtenu des rende-

	CO ²	CO	H ₂	CH ₄	N ₂
(IV)	2,0	29,5	6,0	0,5	62,0 0/0

Il a été comprimé à deux atmosphères et mélangé à 53 parties d'hydrogène d'électrolyse — (pureté : 99,96 %) — pour cent

	CO ²	CO	H ₂	CH ₄	N ₂
(V)	1,3	19,3	38,6	0,3	40,5 0/0

Dirigé sur un catalyseur formé de cobalt, thorium et cuivre métalliques il a donné d'abondantes quantités d'hydrocarbures de nature benzolique et gazeux, de la même façon qu'un mélange gazeux à 33 %

Exemple 1. — Le gaz de départ est un gaz de fourneau ayant la composition suivante :

de carbone avec une augmentation de 18 1/2 % du volume gazeux. Le gaz qui sort de la chambre de réaction a la composition suivante :

ayant la composition indiquée en I a été comprimé à 50 atmosphères et après addition de vapeur d'eau soumis à une conversion partielle sur catalyseur au fer activé. Dans le mélange gazeux provenant de cette opération on a séparé l'acide carbonique par lavage. Le mélange pour synthèse ainsi obtenu avait la composition suivante :

ments satisfaisants en alcool méthylique avec de faibles quantités d'hydrocarbures aliphatiques gazeux et liquides.

Exemple 3. — Le gaz de départ est un gaz de gazogène à coke, ayant la composition suivante :

parties de gaz. Le mélange pour synthèse ainsi obtenu avait la composition suivante :

d'oxyde de carbone et 66 % d'hydrogène soumis à la synthèse sous pression atmosphérique.

La demanderesse a découvert, de plus, que l'efficacité des catalyseurs, dans le pro-

cédé ci-dessus décrit, peut être considérablement accrue à l'aide de plusieurs dispositions prises simultanément. Si, en même temps qu'on élève la température de réaction et la pression du gaz, on réduit considérablement le débit gazeux dans un même espace de catalyse et sur une même quantité de matière catalysante, on obtient, par unité de poids de catalyseur, des rendements dont la valeur est plusieurs fois celle que donnent les synthèses dans les conditions pratiquées jusqu'ici.

Chaque une des dispositions qui viennent d'être énumérées, prise isolément, influence, comme on le sait, d'une façon très défavorable, les résultats des réactions organiques généralement très sensibles. Mais il en va tout autrement lorsque ces modifications

	CO ²	CO
(VI)	0,3	10,9

On fait passer ce mélange sur un catalyseur formé de cobalt, thorium et cuivre métalliques. En travaillant à la pression atmosphérique, avec une température de réaction de 170° C. et un débit de gaz de 21,6 litres normaux par 24 heures et par gr. de cobalt, on obtient un rendement de 0,46 gr. d'hydrocarbures liquides (rendement de l'opération VI); ce qui correspond à un rendement de 21,2 gr. de produits liquides par mètre cube normal de gaz de synthèse. Le rendement du catalyseur et celui de la synthèse sont relativement faibles et assez peu satisfaisants.

Toutes les autres conditions restant les

	CO ²	CO
(VII)	0,8	11,4

En portant la pression du gaz à deux atmosphères, les pressions partielles de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène se trouvaient portées respectivement à 0,36 et 0,70 atm.; ces valeurs correspondent sensiblement aux pressions partielles régnant dans les synthèses usuelles d'hydrocarbures paraffiniques à partir du gaz à l'eau. Le débit gazeux étant réglé à 60 litres normaux et la température de réaction à 226° C., la synthèse fournissait de bons rendements:

dans les conditions de l'opération ont lieu simultanément et que, de plus, les conditions de marche sont réglées dans leur ensemble suivant des relations déterminées précédemment constatées en vue de l'obtention de rendements aussi élevés que possible.

Le nouveau mode opératoire convient particulièrement aux réactions de catalyse hétérogène dégageant une grande quantité de chaleur comme la synthèse qui va être décrite, d'hydrocarbures de la nature du benzol à partir de gaz pauvres.

Exemple 4. — Un gaz de haut fourneau a été transformé suivant le brevet principal en un gaz de synthèse ayant la composition suivante :

H ₂	N ₂
21,5	67,3 0/0

mêmes, on a porté la température de réaction à 230° C., puis à 257° C. A 230° C., le rendement en hydrocarbures liquides diminue déjà très fortement; à 257° C. on ne recueille plus que, à côté de faibles traces de produits liquides, que des hydrocarbures gazeux et surtout du méthane. En portant la pression à 5 atmosphères on a encore augmenté considérablement la tendance du catalyseur à former du méthane.

Exemple 5. — On traite sur un catalyseur de même nature que le précédent un gaz de synthèse obtenu comme dans l'exemple 2, à partir de gaz de haut fourneau et ayant la composition suivante :

H ₂	N ₂
23,6	64,2 0/0

29,5 gr. d'hydrocarbures liquides et pour le catalyseur (rendement VII) 1,78 gr. par 80 grammes de cobalt en 24 heures.

Exemple 6. — Le gaz de synthèse dont la composition a été indiquée en VI a été traité à 230° sur le même catalyseur, mais sous une pression portée à 5 atmosphères, et sous un débit porté en même temps à 108 litres normaux. Dans ces conditions le rendement du catalyseur s'est amélioré: il monte à 3,0 gr. d'hydrocarbures liquides,

soit 6,5 fois le rendement VI et 1,7 fois le rendement VII. On a obtenu ainsi 27,9 gr. de produits benzolés par mètre cube normal de gaz de synthèse.

5 Les autres conditions restant les mêmes, on a réglé à 197° C. seulement la température de réaction; on n'a plus pu alors, atteindre complètement la plus haute efficacité du catalyseur. Son rendement n'était
10 plus que de 2,1 gr. de produits liquides, soit 4,5 fois seulement le rendement VI, la production par mètre cube normal de gaz de synthèse tombant également au chiffre plus
15 faible de 17,5 gr.

Exemple 7. — Le four de synthèse a été

	CO ²	CO
30 (IX)	20,0	3,6

Ce gaz a été traité, sans élimination préalable de l'acide carbonique, sur le même catalyseur que précédemment, sous pression
35 gazeux était porté à 470 litres normaux par gr. de cobalt et par 24 heures. Dans ces conditions, la production d'hydrocarbures paraffiniques a été de 27,9 gr. par gr. de cobalt-métal. Le rendement du catalyseur
40 s'est établi à 13,07 gr. de produits liquides par gramme de métal de base et par 24 heures, soit 28 fois le rendement VI et 7,5 fois le rendement VII.

Les produits de synthèse obtenus étaient
45 des liquides ayant la limpidité de l'eau, avec une faible odeur d'hydrocarbures saturés. Ils ne contenaient que très peu de paraffine solide et pratiquement pas de composés oxygénés.

50 Comme on le voit, l'augmentation de rendement du catalyseur est considérable; cependant les valeurs qui ressortent des exemples ci-dessus n'épuisent pas encore les possibilités d'amélioration. Celles-ci, entre
55 autres, peuvent provenir principalement de la présence de grandes quantités de gaz inertes dans les mélanges pour synthèse obtenus à partir de gaz pauvres industriels. En même temps que croît la pression totale
60 du gaz, sa conductibilité calorifique augmente peu à peu d'une façon considérable; les quantités de matière transformées sur le catalyseur étant plus grandes, les quantités de chaleur dégagées sont plus fortes;

porté à la température relativement élevée de 257° C.; le mélange gazeux VI y a été admis, sur un même poids de catalyseur, sous la pression de 20 atmosphères et sous
20 le débit considérable de 468 litres normaux par 24 heures et par gr. de cobalt. Le rendement du catalyseur en produits liquides s'est élevé à 6,7 gr., soit près de 15 fois le rendement de l'opération VI et plus de
25 3,5 fois le rendement VII.

Exemple 8. — Par conversion partielle de gaz de haut fourneau on a obtenu un mélange gazeux de synthèse ayant la composition suivante :

	H ₂	N ₂
	18,2	53,2 0/0

mais la bonne conductibilité du gaz permet
65 de les évacuer plus facilement. D'autre part, en raison de la forte teneur en éléments inertes, la quantité de chaleur dégagée par unité de poids du gaz de synthèse est plus faible et la capacité calorifique des gaz pendant et après la transformation sur le catalyseur est plus grande que lorsqu'on emploie des gaz de synthèse ne contenant pas
70 d'éléments inertes ou n'en contenant que peu. Cet état de choses a encore pour conséquence que la chaleur est mieux répartie dans l'espace de catalyse et c'est là un élément de très grande importance dans le travail des catalyseurs. De plus, il permet
75 d'utiliser de plus hautes températures et des débits plus grands.

Ces considérations sont valables pour toutes les réactions exothermiques et notamment pour celles qui donnent lieu à des dégagements de chaleur relativement considérables, comme par exemple la synthèse
85 des hydrocarbures paraffiniques par réduction des oxydes du carbone au moyen de l'hydrogène.

Ces résultats sont d'un très grand intérêt
90 pour les synthèses industrielles; notamment au point de vue de la diminution de l'encombrement des installations de synthèse et de la réduction des consommations de catalyseurs.

RÉSUMÉ.

L'invention a pour objet un procédé de mise en œuvre de gaz pauvres industriels

contenant à côté de l'oxyde de carbone et éventuellement d'un peu d'hydrogène, des quantités notablement plus grandes de gaz inertes.

5 Il se caractérise principalement par le fait que l'oxyde de carbone contenu dans ces gaz est partiellement converti et que le mélange gazeux soumis à une augmentation de pression est utilisé pour la synthèse de composés organiques de valeur, notamment d'hydrocarbures paraffiniques ou de leurs dérivés oxygénés.

10 Le procédé peut en outre présenter les particularités suivantes séparément ou en combinaison :

15 1° Une partie de l'oxyde de carbone est additionnée de vapeur d'eau et convertie en acide carbonique et hydrogène, le mélange gazeux résultant est ensuite comprimé et utilisé pour la synthèse.

On bien :

Les gaz pauvres sont d'abord comprimés et ensuite seulement sont soumis partiellement à la conversion.

25 L'acide carbonique produit par la conversion peut être partiellement ou totalement séparé du mélange gazeux destiné à la synthèse.

30 On peut encore dériver une partie des gaz pauvres et convertir plus ou moins complètement, avec de la vapeur d'eau, l'oxyde de carbone qu'ils contiennent, puis mélanger le gaz ainsi obtenu avec le restant des gaz pauvres.

35 Avant, pendant ou après la conversion, on peut ajouter des gaz contenant ou fournissant de l'hydrogène.

40 2° Les gaz pauvres sont additionnés d'hydrogène pur pour être utilisés ensuite sous pression en vue de la synthèse de composés organiques de grande valeur.

3° Les pressions partielles des éléments intervenant dans la synthèse organique (à côté des pressions partielles beaucoup plus

élevées des éléments inertes) sont portées à une valeur égale à celle des pressions partielles que possèdent les mêmes éléments dans les formes usuelles de synthèse, c'est-à-dire en l'absence de fortes proportions d'éléments inertes.

50 4° Les gaz résiduels provenant d'une première opération de synthèse et apparus en éléments actifs reçoivent une compression supplémentaire de façon à rétablir les pressions partielles nécessaires pour la synthèse; ces gaz, dont la composition peut éventuellement être réglée à nouveau sont traités dans un deuxième étage de pression ou dans plusieurs étages successifs à pression croissante.

55 5° En fin de synthèse, les gaz résiduels à haute pression sont détendus de façon à utiliser l'énergie qu'ils ont emmagasinée.

60 6° Le gaz de départ est du gaz de haut fourneau.

65 7° Pour améliorer le rendement des catalyseurs, on augmente encore la pression totale du mélange soumis à la synthèse de façon à obtenir des pressions partielles notablement plus élevées pour les composants gazeux réagissant et en même temps on effectue la synthèse à des températures et sous des vitesses de courants gazeux plus élevées que dans les formes usuelles de synthèse pratiquées avec des mélanges gazeux ne contenant pas ou ne contenant que peu d'éléments inertes.

80 8° Application du procédé suivant 7° aux synthèses organiques qui dégagent une grande quantité de chaleur, et en particulier à la production d'hydrocarbures gazeux, liquides et (ou) solides de la série paraffinique.

Société dite :

KOHLE-UND EISENFORSCHUNG G. m. b. H.

Par procuration :

André TROLLER