

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 890.980

Procédé pour recueillir d'intéressants mélanges d'hydrocarbures.

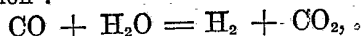
Société dite : METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 15 février 1943, à 14^h 10^m, à Paris.

Délivré le 19 novembre 1943. — Publié le 23 février 1944.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 29 mai 1941. — Déclaration du déposant.)

On a déjà effectué en deux étapes ou plus la préparation de mélanges d'hydrocarbures par hydrogénation du monoxyde de carbone, en vue de quoi, dans la pratique et jusqu'à ce jour, des catalyseurs contenant du cobalt ont été exclusivement employés. Comme les catalyseurs renfermant du cobalt orientent la réaction de façon telle que l'hydrogène et le monoxyde de carbone sont consommés dans le rapport volumétrique de 2 : 1, on a employé comme gaz primitif pour l'opération en deux temps ou plus un gaz à synthèse renfermant de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone autant que possible dans ce rapport, dont on ne jugeait admissible de s'écarter que jusqu'à une limite d'environ 1,95 : 1. Pour la synthèse et en général on convertit plus ou moins complètement du gaz à l'eau normal, renfermant environ 40 % en volume d'oxyde de carbone et 50 % en volume d'hydrogène, d'après l'équation :



et l'on introduit le gaz converti, soit tel quel, soit en mélange avec du gaz à l'eau lorsqu'il contient un excès d'hydrogène, dans le four de catalyse où le catalyseur est maintenu à température constante entre des éléments réfrigérants placés à courte distance les uns des autres.

Après chaque étape de synthèse on éli-

mine plus ou moins complètement du gaz les produits de réaction condensables avant de conduire ce dernier dans l'étape suivante. Dans le cas notamment où l'on emploie dans la première étape un gaz contenant un excès d'oxyde de carbone, on introduit alors dans le courant gazeux entre les diverses étapes de la synthèse un supplément de gaz riche en hydrogène, par exemple du gaz à l'eau converti, afin d'amener au moins avant la dernière étape à 2 : 1 le rapport hydrogène : oxyde de carbone dans le gaz alimentaire. Pour cela, on a également opéré en continu dans la première étape ou dans la dernière. Toutefois, la réalisation de la synthèse par étapes avec introduction d'hydrogène entre celles-ci n'a pas encore conduit à un résultat. Il s'est révélé en effet qu'au cours de la synthèse il se produit une formation de méthane regrettablement élevée, de sorte que les rendements diminuent en proportion.

Or on a trouvé qu'on peut réaliser ce procédé en vue d'obtenir de bons rendements pour une faible formation de méthane. On y parvient, suivant l'invention, du fait qu'au lieu de rectifier la composition du gaz jusqu'à un rapport hydrogène : oxyde de carbone de 2 : 1 avant la dernière étape on emploie dans celle-ci un gaz contenant en volume au plus 1,8 partie, utilement 1,1 à

Prix du fascicule : 15 francs.

1,6 partie d'hydrogène pour 1 partie de CO. Bien qu'il existe alors un excès d'oxyde de carbone dans le gaz résiduel et que, par suite ce dernier ne puisse pas être intégralement consommé, le rendement pratiquement obtenu est sensiblement plus élevé que lorsqu'on opère de façon connue. A cela s'ajoute cet autre avantage que désormais on peut si fortement charger la dernière étape qu'il devient possible d'y introduire par mètre cube de composition catalytique davantage de gaz que dans les étapes précédentes, par exemple plus de 100 mètres cubes normaux par mètre cube de composition catalytique et par heure.

Il s'ensuit qu'en opérant suivant l'invention on peut améliorer encore le rendement en produits de réaction intéressants ainsi que le rendement des compositions catalytiques en abrégeant dans chaque étape de synthèse relativement à l'étape précédente la durée de séjour du gaz de réaction. Jusqu'à maintenant, les durées de séjour étaient les mêmes à tous les stades de la synthèse, c'est-à-dire que dans toutes les étapes on introduisait à peu près la même quantité d'environ 100 litres normaux de gaz par litre de composition catalytique et par heure. L'emploi de durées de séjour plus brèves dans les étapes successives de la synthèse exige, pour le maintien des conditions de fonctionnement suivant l'invention, que les températures de réaction y soient plus élevées que suivant la technique antérieure pour laquelle on opérait avec des durées de séjour égales à tous les stades. Grâce à l'abréviation des durées de séjour dans les étapes subséquentes, il n'est plus besoin d'espaces catalytiques aussi considérables. Ce qu'on économise ici en espace catalytique peut être mis à la disposition de la première étape.

Il y a intérêt, dans le procédé suivant l'invention, à ce que non seulement dans la dernière étape mais aussi dans celles qui la précèdent le rapport entre l'hydrogène et l'oxyde de carbone dans le gaz nouvellement introduit dans chaque étape soit lui aussi inférieur à 1,8 et utilement réglé entre 1,6 et 1,1. Par exemple, dans la première étape on introduira du gaz à l'eau normal débarrassé de l'anhydride carbonique et dans

lequel le rapport entre l'hydrogène et l'oxyde de carbone est de 1,25. Dans cette première étape on choisira alors les conditions opératoires (température, taux d'alimentation) de manière que le gaz issu de cette étape contienne plus d'oxyde de carbone que d'hydrogène. Avant d'admettre ce gaz dans la deuxième étape on lui ajoute ensuite suffisamment d'un gaz riche en hydrogène, par exemple de gaz à l'eau converti et débarrassé dans une large mesure de l'anhydride carbonique, pour qu'il présente de nouveau le rapport primitif entre l'hydrogène et l'oxyde de carbone. Dans la seconde étape, on opère ensuite, de même, de manière que le gaz qui en sort contienne plus d'oxyde de carbone que d'hydrogène, après quoi on opérera dans la troisième étape, qui est ici la dernière, d'après le procédé suivant l'invention. Le procédé se présente d'une manière analogue lorsqu'on emploie plus de trois étapes ou lorsqu'on n'opère qu'en deux étapes.

Entre les diverses étapes de réaction, avant d'ajouter du gaz riche en hydrogène aux gaz qui en sont issus, on éliminera de ceux-ci au moins la paraffine, l'huile et l'eau, éventuellement aussi l'essence et le gasol.

Une forme particulièrement avantageuse d'exécution de l'invention est celle où l'adjonction de gaz riche en hydrogène entre les étapes est remplacée par une conversion de la totalité ou d'une partie du gaz final provenant des étapes antérieures et éventuellement même de la dernière étape.

On peut aussi mettre en œuvre le procédé suivant l'invention en opérant dans la première étape et éventuellement dans les suivantes au moyen de circuits de gaz fermés. Un circuit de gaz fermé n'a qu'exceptionnellement de l'importance dans la dernière étape. Il y a alors avantage à n'amener au rapport hydrogène : oxyde de carbone suivant l'invention que le gaz nouvellement introduit dans chaque étape, tandis que le gaz décrivant un circuit fermé conserve, quant aux proportions d'hydrogène et d'oxyde de carbone qu'il contient, la même composition que le gaz final présente à sa sortie de l'étape considérée. Dans ce cas aussi, les produits de réaction peuvent être retirés de

la façon décrite des gaz issus de chaque étape de réaction. On peut aussi séparer les produits de réaction du courant gazeux partiel qui se rend à l'étape suivante plus complètement que du gaz conduit en cycle fermé. On peut également opérer, de telle façon, par exemple choisir la quantité du courant gazeux en circulation assez grande, pour que le mélange de gaz nouvellement introduit et de gaz en circulation contienne plus d'oxyde de carbone que d'hydrogène.

Par exemple, le gaz issu du four de catalyse d'une étape à circuit fermé sera adjoint, utilement après refroidissement à la température normale et précipitation des produits de réaction ainsi condensables, ou même après élimination subséquente de l'essence, au gaz d'alimentation en quantités correspondant à environ un cinquième jusqu'à dix fois, utilement deux à trois fois la quantité de gaz d'alimentation. Au cas où l'on emploie de très grandes quantités de gaz en circulation il en résulte cet avantage que la réfrigération du catalyseur dans le four peut être moins intense. On peut alors employer le cas échéant, au lieu d'éléments réfrigérants étroitement voisins, par exemple de tubes réfrigérants étroits, des éléments réfrigérants plus écartés les uns des autres, c'est-à-dire des tubes plus larges. Dans les cas extrêmes, par exemple quand un circuit fermé de gaz se répète vingt à trente fois, on s'en tire même sans aucun élément réfrigérant et sans élimination poussée des produits de réaction présents dans le gaz de circulation.

Le gaz final dérivé du gaz de circulation se rend, après adjonction d'un gaz riche en hydrogène, par exemple de gaz à l'eau converti, à l'étape de catalyse suivante où l'on peut opérer d'une manière fondamentalement identique avec superposition d'un circuit fermé.

Dans bien des cas, il peut y avoir intérêt à faire passer le circuit fermé du gaz à synthèse par deux étapes de catalyse consécutives. Le gaz final de la première étape, après élimination de produits de réaction, se rend alors dans la seconde étape et reçoit en cours de route entre la première et la seconde étape l'appoint de la quantité de gaz plus riche en hydrogène nécessaire sui-

vant l'invention. C'est seulement au sortir de la seconde étape qu'on ramène dans la première une partie du gaz qui en est issu, cependant qu'on introduit dans cette première étape, en plus du gaz de circulation, la quantité nécessaire de gaz neuf. Dans le cas d'un tel circuit couplé, il peut aussi être utile de restituer déjà directement une partie des gaz de sortie du groupe de fours de catalyse précédent, une seconde partie ne l'étant qu'après adjonction de gaz riche en hydrogène et passage à travers le groupe de fours de catalyse branché à la suite. Cette mesure donne la possibilité de modifier indépendamment dans les deux fours le rapport entre le gaz de circuit et le gaz neuf.

Pour le procédé suivant l'invention, on peut employer toutes les compositions catalytiques qui consomment de plus forts volumes d'hydrogène que d'oxyde de carbone, c'est-à-dire en particulier des catalyseurs au cobalt, au nickel, etc., ou renfermant à la fois du cobalt et du nickel.

L'opération suivant l'invention peut s'effectuer sous pression normale, mais aussi sous pression élevée, par exemple de 3 à 7 atmosphères ou plus.

Exemple 1. — Une installation de fours de catalyse comprenant vingt fours de construction connue est divisée en trois étapes où fonctionnent dix, six et quatre fours respectivement dans la première, la seconde et la troisième. Chaque four de catalyse contient 10 mètres cubes du catalyseur connu à base de cobalt, de thorine et de diatomite. Les trois groupes de fours de catalyse sont branchés à la suite les uns des autres, de façon telle que les gaz de sortie de chaque four constituent le gaz d'entrée de l'étape suivante après avoir traversé une installation de condensation et avoir été additionné de gaz converti. Le premier groupe de fours de catalyse reçoit par heure 10.000 mètres cubes normaux de gaz à l'eau épuré ayant la composition suivante :

CO₂, 6,5 %
CO, 39,5 %;
H₂, 49,0 %;
CH₄, 0,3 %;
N₂, 4,7 %.

La température de synthèse de la première étape est maintenue à 195° C. La

pression effective est de 10 atmosphères. Par un réglage approprié de la température (à 195° C.), on provoque une transformation assez considérable pour qu'après refroidissement à la température normale les gaz issus du four de catalyse aient la composition suivante :

10
 CO₂, 13,8 % ;
 C_nH_m, 0,8 % ;
 CO, 48,7 % ;
 H₂, 23,8 % ;
 CH₄, 3,1 % ;
 N₂, 9,8 %.

La quantité de gaz de sortie est de 15 4.800 mètres cubes normaux par heure. A ce gaz, on ajoute 2.000 mètres cubes d'un gaz à l'eau converti ayant pour composition :

20
 CO₂, 4,5 % ;
 CO, 6,4 % ;
 H₂, 83,0 % ;
 CH₄, 0,3 % ;
 N₂, 5,8 % ;

et l'on obtient ainsi 6.800 mètres cubes d'un gaz mixte ainsi composé :

25
 CO₂, 11,1 % ;
 C_nH_m, 0,6 % ;
 CO, 36,3 % ;
 H₂, 41,2 % ;
 CH₄, 2,2 % ;
 N₂, 8,6 %.

On fait passer ce mélange gazeux à une température de 198° C. à travers le deuxième groupe de fours de catalyse et l'on obtient, après refroidissement des gaz de sortie à la 35 température ordinaire, 3.380 mètres cubes normaux d'un gaz ayant pour composition :

40
 CO₂, 22,6 % ;
 C_nH_m, 1,0 % ;
 CO, 38,2 % ;
 H₂, 14,0 % ;
 CH₄, 6,9 % ;
 N₂, 17,3 %.

A ce gaz, on ajoute à nouveau 2.000 mètres cubes du même gaz de conversion que 45 ci-dessus, et l'on obtient 5.380 mètres cubes de gaz mixte ainsi composé :

50
 CO₂, 15,7 % ;
 C_nH_m, 0,6 % ;
 CO, 26,4 % ;
 H₂, 39,8 % ;
 CH₄, 4,5 % ;
 N₂, 13,0 %.

Ce gaz est presque intégralement transformé à une température de 204° C. dans la troisième étape. Après qu'on en a retiré 55 les huiles, essences et hydrocarbures du type « gasol », le gaz résiduel provenant de ce groupe de fours de catalyse a pour composition :

60
 CO₂, 32,0 % ;
 C_nH_m, 0,4 % ;
 CO, 17,2 % ;
 H₂, 9,5 % ;
 CH₄, 14,9 % ;
 N₂, 26,0 %.

Le rendement global dans les trois étapes de la synthèse s'est élevé, au cours d'une période de fonctionnement de plusieurs semaines, à 155 gr. de produits liquides par 70 mètre cube normal de CO + H₂ dans le gaz primitif, ces produits comprenant :

12 % de paraffine dure bouillant au-dessus de 450° C. ;

28 % de paraffine molle bouillant entre 320 et 450° C. ;

27 % d'huile bouillant entre 200 et 320° C. ;

33 % d'essence bouillant au-dessous de 200° C.

Exemple 2. — On a opéré de la même 80 manière que suivant l'exemple 1, mais avec cette différence qu'en aval de l'installation de condensation du premier groupe on aspirait une partie des gaz au moyen d'un ventilateur de circulation à raison de 25.000 85 mètres cubes normaux par heure et qu'on le mélangeait au gaz neuf avant l'admission de ce dernier dans les fours de catalyse. De même, en aval de l'installation de condensation du deuxième groupe de fours 90 de catalyse était intercalé un ventilateur qui incorporait 8.000 mètres cubes normaux par heure au gaz d'alimentation de ce groupe de fours de catalyse. Les températures de réaction dans les deux groupes de fours 95 étaient en même temps réglées à 9° C. au-dessus de celles indiquées à l'exemple 1. Le rendement global en hydrocarbures liquides et solides à la température ordinaire a été, dans le cas de mode opératoire, de 168 gr. 100 par mètre cube normal de CO + H₂ dans le gaz primitif. Pour une élévation de 40 % de l'alimentation en gaz de l'ensemble de l'installation, et de 6 à 8° C. supplémen-

taires de la température, le rendement a encore été de 158 gr. par mètre cube normal.

RÉSUMÉ :

5 1^{er} Procédé pour recueillir d'intéressants mélanges d'hydrocarbures, pouvant même contenir aussi des composés organiques oxygénés, par hydrogénation catalytique du monoxyde de carbone en plusieurs étapes
10 avec adjonction de gaz riches en hydrogène à la suite de la première étape, dans laquelle on introduit comme gaz neuf un gaz contenant plus d'hydrogène que l'oxyde de carbone, consistant à effectuer avant la dernière
15 étape l'adjonction d'hydrogène au gaz à synthèse en s'arrangeant pour que ce dernier renferme en volume au plus 1,8 partie ou, mieux, 1,6 à 1,1 partie d'hydrogène pour 1 partie d'oxyde de carbone.

20 2^o On fait réagir le gaz dans la première étape et le cas échéant dans d'autres étapes précédant la dernière, de manière connue, en s'arrangeant pour que le gaz de sortie de la première étape ou des étapes subséquentes
25 contienne davantage d'oxyde de carbone que d'hydrogène, le rapport entre l'hydrogène et l'oxyde de carbone dans ce gaz de sortie étant amené avant l'introduction de ce dernier dans l'étape suivante, par adjonction
30 d'un gaz riche en hydrogène, à 1,8 au plus, utilement entre 1,6 et 1,1;

3^o On opère sous une pression supérieure à 2 atmosphères, par exemple de 7 à 15 atmosphères;

35 4^o Des durées de séjour du gaz dans une étape subséquentes ou dans les étapes subséquentes sont plus brèves que dans l'étape ou les étapes précédentes;

40 5^o Au moins dans la première étape on opère avec un circuit fermé de gaz, dont l'importance sera choisie utilement de façon que la durée de séjour de l'ensemble du gaz dans la première étape fonctionnant sans circuit fermé soit plus brève que dans une

étape subséquentes fonctionnant sans circuit fermé;

6^o Le gaz de restitution destiné à la première étape est soustrait au gaz de sortie de la deuxième étape, le cas échéant avec séparation de produits de réaction en aval de la
50 seconde, ou en aval de la première et de la seconde;

7^o Le circuit de restitution empruntant deux étapes suivant le paragraphe précédent, on soustrait du gaz de restitution destiné à la première étape aussi bien à celle-ci
55 qu'à la suivante, du gaz riche en hydrogène n'étant alors de préférence ajouté qu'au courant partiel qui se rend dans l'étape suivante;

8^o On introduit dans la première étape un gaz à l'eau qui contient plus d'hydrogène que d'oxyde de carbone, et au gaz transféré à la suite de la deuxième étape et le cas échéant de chaque étape subséquentes on
60 ajoute du gaz à l'eau converti ou autre gaz analogue riche en hydrogène;

9^o Lorsqu'on opère en trois étapes ou plus, au gaz d'alimentation de la troisième étape ou d'une étape subséquentes on ajoute
70 moins de gaz riche en hydrogène qu'à celui de la deuxième étape ou d'une étape précédente;

10^o On se procure tout ou partie de l'appoint d'hydrogène pour l'étape subséquentes ou les étapes subséquentes en convertissant
75 des gaz de sortie de la dernière étape ou d'une étape précédente ou de plusieurs étapes après en avoir retiré tout ou partie des produits de réaction, par exemple la paraffine, l'huile, l'eau et éventuellement l'essence et le « gasol », puis on introduit le gaz converti dans les étapes intéressées, soit isolément soit en mélange avec des gaz provenant de l'étape précédente.
85

Société dite : METALLGESELLSCHAFT
AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

BLÉTRY.