

MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 897.240



Procédé pour produire des hydrocarbures.

Société dite: N. V. INTERNATIONALE KOOLWATERSTOFFEN SYNTHESE MAATSCHAPPI
résidant aux Pays-Bas.Demandé le 13 août 1943, à 14^h 13^m, à Paris.

Délivré le 22 mai 1944. — Publié le 15 mars 1945.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 26 septembre 1940. — Déclaration du déposant.)

La présente invention se rapporte à un procédé pour produire des hydrocarbures dont la molécule contient plus d'un atome de carbone par réaction catalytique de l'oxyde de carbone avec de l'hydrogène.

On sait que la réaction de l'oxyde de carbone avec l'hydrogène aboutissant à la formation (synthèse) d'hydrocarbures dont la molécule renferme plus d'un atome de carbone peut s'effectuer au moyen de catalyseurs à base de cobalt aussi bien qu'à base de fer ou de nickel. On prépare les catalyseurs au nickel et au cobalt généralement par précipitation à partir de solutions de sels de nickel et de cobalt et réduction des précipités desséchés au moyen d'hydrogène à des températures modérément élevées, tandis que les catalyseurs au fer peuvent se préparer certes par simple réduction de composés précipités du fer, mais aussi par agglutination de fer ou de composés réductibles du fer en présence d'hydrogène ou par fusion de fer dans un courant d'oxygène suivie d'une réduction de l'oxyde magnétique formé. En présence des catalyseurs au cobalt, la synthèse s'effectue généralement à des températures comprises entre 180 et 190° C, tandis que, en présence de catalyseurs au fer obtenus par précipitation, on opère au mieux entre

230 et 250° C, et que, pour les catalyseurs au fer agglutinés ou fondus, on emploie des températures comprises entre environ 280 et 320° C. Les résultats obtenus sont eux aussi différents de maints points de vue; il est surtout remarquable qu'avec des catalyseurs au cobalt on obtient des taux de transformation meilleurs et des produits sensiblement plus saturés qu'avec des catalyseurs au fer. On a aussi proposé déjà des catalyseurs qu'on obtient en réduisant un mélange d'oxyde de fer et d'oxyde de cobalt, c'est-à-dire qui contiennent à la fois du fer et du cobalt. Mais avec ces catalyseurs on n'obtient nullement de hauts rendements.

Or on a trouvé que par ladite réaction on obtient avec un très bon rendement d'intéressants produits à condition d'employer des mélanges de catalyseurs différents préparés à part les uns des autres et façonnés en grains chacun pour soi, l'un au moins de ces catalyseurs étant à base de fer. Les grains individuels des mélanges ainsi préparés ne contiennent qu'un catalyseur du même mode de fabrication; ils doivent donc ne pas être constitués eux-mêmes par des mélanges de catalyseurs différents préparés à part les uns des autres, comme on en obtient par exemple en mala-

xant ou broyant ensemble des catalyseurs différents fabriqués séparément et en granulants ensuite le mélange. On envisagera des mélanges de catalyseurs au nickel avec des catalyseurs au fer des mêmes que de catalyseurs au cobalt avec des catalyseurs au fer. Cependant on peut aussi employer, mélangés entre eux, des catalyseurs ne renfermant que du fer comme constituant actif de catalyseur, mais préparés de façons différentes et/ou renfermant comme activateurs des substances différentes, par exemple un mélange d'un catalyseur au fer granulé obtenu par précipitation et simple réduction avec un catalyseur au fer concassé obtenu par agglutination ou par fusion, ou un mélange d'un tel catalyseur agglutiné avec un catalyseur fondu.

Des mélanges très avantageux sont par exemple ceux de catalyseurs au cobalt et de catalyseurs au fer. On peut en ce cas opérer à des températures presque aussi peu élevées qu'avec des catalyseurs au cobalt, c'est-à-dire d'environ 190 à 200° C., et l'on obtient également de très bons rendements en hydrocarbures liquides et solides, s'élevant à environ 100 à 115 gr. par mètre cube de gaz à synthèse. Toutefois, à la différence des produits qu'on obtient au moyen uniquement de catalyseurs au cobalt, les hydrocarbures renferment une plus forte proportion de composés non saturés mais stables (c'est-à-dire ne se réinitiant pas), de sorte qu'on peut employer sans autre traitement complémentaire comme carburant la fraction de ces produits bouillant dans la zone des essences après en avoir éliminé les autres constituants. Comme il s'agit de mélanges de catalyseurs d'espèces complètement différentes on aurait dû s'attendre à ce que les divers constituants du catalyseur exigent des conditions différentes et qu'il en résultât ainsi plusieurs températures éloignées les unes des autres (correspondant aux températures optima des divers constituants du catalyseur) pour lesquelles on obtient de meilleurs rendements que dans la zone comprise entre ces températures. Tel n'est cependant pas le cas. Lesdits mélanges de catalyseurs ont au contraire une température optimum commune qui est généralement différente des températures optima

des divers constituants du catalyseur et notamment en général sensiblement inférieure à la température optimum du constituant farreux du mélange de catalyseur lor que celui-ci contient en outre du cobalt ou du nickel. On peut donc produire de la façon décrite, à une température relativement peu élevée, une essence d'excellente constitution qu'on ne peut obtenir qu'à des températures sensiblement plus élevées avec des catalyseurs exclusivement au fer et même pas du tout avec des catalyseurs exclusivement au cobalt. Comme on peut de cette façon opérer, avec un catalyseur au fer, à une température sensiblement moins élevée qu'auparavant, la transformation du gaz à synthèse en méthane et ses homologues gazeux se trouve réprimée dans une large mesure tandis que la formation d'hydrocarbures liquides et solides est favorisée.

La préparation des mélanges de catalyseurs s'effectuera utilement en dehors du four de synthèse qui en sera garni par la suite. Le dosage peut varier dans de larges limites. On peut employer des mélanges renfermant en volume 5 à 10% tout comme 90 à 95% de catalyseur au cobalt (le reste étant du catalyseur au fer). Il en est de même pour des mélanges composés de catalyseurs au fer précipités et de catalyseurs au fer obtenus par agglutination ou par fusion.

Comme constituants des mélanges de catalyseurs on peut employer tous les catalyseurs convenant pour la synthèse de l'essence. Lors que la réduction des catalyseurs ne peut pas être assurée par le gaz à synthèse lui-même dans les conditions de la réaction, on peut l'effectuer par une opération précédente, soit avant soit après le mélange. Des mélanges de catalyseurs au fer obtenus l'un par précipitation et l'autre par fusion peuvent se réduire en commun au moyen d'hydrogène à des températures de 450 à 500° C., tandis que les catalyseurs au cobalt précipités et au fer agglutinés seront soumis à la réduction (par exemple à des températures respectivement de 350 et de 600° C.) utilement à par l'un de l'autre avant leur mélange.

La présence desdits mélanges de catalyseurs la synthèse peut s'effectuer sous pres-

sion ordinaire comme aussi sous des pressions élevées quelconques, par exemple comprises entre 5 et 25 atm. La température qui convient le mieux dans chaque cas particulier est facile à déterminer par quelques essais préalables. Avec des mélanges de catalyseurs au cobalt et de catalyseurs au fer le mieux sera en général d'opérer entre 190 et 210° C. avec des mélanges de catalyseurs au fer précipités et de catalyseurs au fer agglutinés ou obtenus par fusion entre environ 220 et 260° C., avec des mélanges de catalyseurs au fer agglutinés et de catalyseurs au fer obtenus par fusion entre environ 260 et 320° C. et avec des mélanges de catalyseurs au nickel et de catalyseurs au fer entre environ 190 et 220° C. Les températures employées dans chaque cas particulier dépendent de la composition du catalyseur. C'est pourquoi la zone de températures indiquée pour le mélange de catalyseurs est plus étendue que pour le catalyseur individuel. Si le catalyseur contient des quantités considérables de cobalt on opérera utilement sous pression normale ou seulement peu élevée; avec des mélanges de catalyseurs qui ne contiennent que du fer comme constituant actif on emploiera utilement des pressions supérieures à environ 5 atm.

Les récipients de réaction peuvent être d'une forme quelconque; il faut simplement prendre soin qu'on puisse assez rapidement dissiper la chaleur de réaction. Il y a intérêt à disposer les catalyseurs entre des tôles ou dans des tubes.

On peut préparer le gaz à synthèse d'une manière quelconque, par exemple en gazéifiant du coke, de la houille ou du lignite ou des combustibles de moindre valeur, ou en faisant réagir du gaz naturel ou d'autres gaz renfermant du méthane avec de la vapeur d'eau et le cas échéant de l'anhydride carbonique, ou en brûlant partiellement de tels gaz. Le rapport entre l'oxyde de carbone et l'hydrogène peut varier dans de larges limites, par exemple entre 2 : 1 et 1 : 3.

Exemple 1. — Réduire 10 parties en volume d'un catalyseur au cobalt composé en poids de 46 parties de cobalt avec 3 parties d'oxyde de thorium et 5 parties d'oxyde de

magnésium, catalyseur qu'on aura précipité sur 46 parties en poids de terre d'infusoires au moyen de carbonate de potassium à partir de la solution des nitrates puis granulé, les mélanger ensuite avec 90 parties en volume d'un catalyseur au fer obtenu par fusion, concassé et réduit, contenant en complément à la dose globale d'environ 6% de l'acide silicique, de l'oxyde d'aluminium et de l'oxyde de manganèse (obtenu en fondant du fer et ces compléments dans un courant d'oxygène) et en disposer une couche de 1,5 m. de hauteur dans un four tubulaire pourvu de plusieurs tubes de 15 mm. de diamètre, la chambre de catalyse ayant une capacité totale de 7 litres. Les catalyseurs ont tous deux une grosseur de grain de 3 à 5 mm. Mettre ensuite le four en action au moyen de gaz à l'eau (43% de CO, 51% de H₂, gaz inertes pour le reste) sous une pression de 20 atm., le taux d'alimentation étant de 700 litres normaux par heure. La réaction commence à une température d'environ 180° C., et c'est à 198° C., qu'elle aboutit au meilleur rendement en hydrocarbures liquides et solides (114 gr. par mètre cube de gaz à synthèse en une seule étape). A cela s'ajoutent encore environ 15 grs. d'hydrocarbures en C₃ et C₄ par mètre cube de gaz à synthèse. 58% du mélange de produits liquides et solides bouillent aux températures s'élevant jusqu'à 200° C. La fraction bouillant au-dessous de 200° C., contient 46% d'hydrocarbures non saturés et son indice d'octane est 64. Le gaz résiduel, dont il existe 0,25 m³ par mètre cube de gaz primitif, contient encore environ 53% d'oxyde de carbone et d'hydrogène; dans une seconde étape on peut encore recueillir 30 à 35 gr. de produits liquides et solides par mètres cube du gaz primitif de la première étape. Il est vrai qu'en opérant uniquement avec le catalyseur au cobalt on obtient à la même température de réaction à peu près le même rendement, mais alors le produit ne contient qu'environ 35% de constituants bouillant au-dessous de 200° C., dont environ 25% seulement sont constitués par des hydrocarbures non saturés. Avec le catalyseur au fer tout seul il faudrait opérer à une température d'environ 300° C. En employant un catalyseur composé des mêmes

métaux ou oxydes que le catalyseur mixte spécifié en premier lieu mais obtenu par précipitation simultanée de ses constituants à partir d'une solution des nitrates de ces métaux on n'obtient dans des conditions d'ailleurs identiques et en une seule étape qu'environ 70 grs. d'hydrocarbures liquides et solides par mètre cube de gaz à l'eau.

Exemple 2. — Mélanger 50 parties en volume d'un catalyseur composé en poids et 45 parties de fer, 10 parties d'oxyde de manganèse et 45 parties de terre d'infusoires, préparé par précipitation suivie de réduction et façonné en granules de 3 à 5 mm. avec 50 parties en volume du catalyseur au fer préparé par fusion et employé suivant l'exemple 1 et ayant la même grosseur de grain, puis traiter complémentirement de la même manière le mélange obtenu. La réaction commence ici à une température de 220° C., et aboutit, à 234° C., au meilleur rendement par mètre cube de gaz à l'eau en une seule étape, soit 104 gr. d'hydrocarbures liquides et solides et environ 17 gr. d'hydrocarbures en C₃ et C₄. 62 % des produits liquides et solides bouillent aux températures inférieures à 200° C.

La fraction bouillant jusqu'à cette température contient 56 % d'oléfines et son indice d'octane est 68. Le gaz résiduel a une composition telle qu'on peut en tirer en une seconde étape et toujours par mètre cube du gaz primitif de la première étape environ 30 grs. de produits liquides et solides. En ce cas, grâce à l'adjonction du catalyseur au fer précipité que reçoit le catalyseur au fer fondu, la température de réaction est abaissée de 300 à environ 230° C. ; lorsqu'on emploie séparément les deux espèces de

catalyseur les produits obtenus ont à peu près la même composition. En broyant très finement les deux catalyseurs, les mélangeant, puis les employant dans les mêmes conditions après un façonnage d'une nature quelconque, on n'obtient que 65 gr. d'hydrocarbures liquides et solides par mètre cube de gaz à l'eau. On obtient le même résultat en ne broyant que le catalyseur préparé par fusion, le mélangeant avec le catalyseur au fer précipité, moins cohérent, et façonnant le mélange. Lorsqu'on emploie uniquement le catalyseur au fer précipité le rendement n'est que d'environ 80 grs. d'hydrocarbures liquides et solides par mètre cube de gaz à l'eau.

RÉSUMÉ :

1° Procédé pour produire des hydrocarbures dont la molécule contient plus d'un atome de carbone par réaction catalytique entre l'oxyde de carbone et l'hydrogène, consistant à employer des mélanges de catalyseurs différents préparés à part les uns des autres et façonnés en grains chacun pour soi, l'un au moins de ces catalyseurs étant à base de fer ;

2° On emploie des mélanges de catalyseurs au cobalt ou au nickel avec des catalyseurs au fer ;

3° A titre de produits industriels nouveaux, les hydrocarbures obtenus en faisant réagir catalytiquement l'oxyde de carbone avec l'hydrogène par le procédé ci-dessus défini.

Société dite :

N. V. INTERNATIONALE KOOLWATERSTOFFEN
SYNTHESE MAATSCHAPPIJ.

Par procuration :

Bléray.