

MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 905.913



Procédé de conversion de l'oxyde de carbone par l'hydrogène.

Société dite : N. V. INTERNATIONALE KOOLWATERSTOFFEN SYNTHESE MAATSCHAPPIJ
résidant aux Pays-Bas.

Demandé le 19 juillet 1944, à 13^h 37^m, à Paris.

Délivré le 30 avril 1945. — Publié le 18 décembre 1945.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 22 février 1941 au nom de I. G. FARBENINDUSTRIE AKT. —
Déclaration du déposant qui bénéficie du moratoire pour remplir les formalités exigées par l'article 2
de la loi du 27 janvier 1944.)

On sait que la conversion de l'oxyde de carbone par l'hydrogène en hydrocarbures comportant plus d'un atome de carbone dans la molécule peut être mise en œuvre en milieu liquide. Ce mode de mise en œuvre de la synthèse a jusqu'à présent été développé industriellement avec l'emploi de catalyseurs en morceaux, remplis dans le récipient de conversion. On a également déjà essayé d'opérer avec un catalyseur en suspension dans un milieu liquide. Mais, jusqu'à présent, cette manière d'opérer n'a pas été appliquée sur une grande échelle parce qu'elle ne conduisait pas encore à des rendements suffisants en hydrocarbures désirés.

Lors des essais avec des catalyseurs en suspension dans des milieux liquides, on a essayé de réaliser une meilleure répartition des gaz de synthèse en faisant passer les gaz dans des corps tournants munis de perforations.

Or il a été trouvé qu'on peut très avantageusement opérer avec des catalyseurs en suspension dans un milieu liquide en faisant tourner le liquide à l'aide d'agitateurs qui comporte une ou plusieurs surfaces transversales par rapport au mouvement de rotation et dont l'axe est orienté verti-

calement ou presque verticalement, le mouvement de rotation étant assez rapide pour que, à l'endroit de l'axe des agitateurs, ou dans son prolongement, le niveau du liquide s'abaisse jusqu'à la hauteur de la partie inférieure ou moyenne de la couche liquide au repos (c'est-à-dire jusqu'au tiers inférieur ou médian) et coupe les surfaces de l'agitateur. Il se produit alors un brassage très puissant du gaz avec le liquide, avec formation de bulles gazeuses extrêmement fines, et on obtient une conversion rapide et très étendue des gaz. On emploie avantageusement des agitateurs à palettes, dont la disposition la plus favorable est le montage concentrique par rapport au récipient de conversion.

Avec ce mode opératoire il ne se forme que très peu de méthane. De même, la fraction des hydrocarbures gazeux à plusieurs maillons est faible, de sorte que le gaz de synthèse est converti pratiquement en totalité en hydrocarbures liquides et solides (à côté de l'eau et du gaz carbonique).

Le brassage puissant offre cet autre avantage que les différentes particules du catalyseur ne peuvent pas — comme dans une suspension au repos ou faiblement agitée —

s'agglomérer et devenir ainsi moins efficaces, mais qu'elles conservent le degré initial de leur dispersion (même si elles sont en état de dispersion colloïdale) et l'augmente même
5 probablement. En outre, dans ce mode opératoire, on réussit avec des quantités de catalyseur relativement faibles.

A l'endroit de l'axe de l'agitateur, le niveau du liquide s'abaisse par suite de la
10 montée du liquide le long des parois du récipient de conversion, produite par l'intense mouvement de rotation. En même temps le liquide est animé, non seulement
15 également d'un mouvement d'ascension le long des parois du récipient et d'un mouvement descendant partant du bord supérieur en direction du centre du niveau du liquide. Il se forme au-dessus des surfaces
20 de l'agitateur un puits liquide à pente raide qui entoure un espace gazeux libre, presque cylindrique et descendant jusqu'aux surfaces de l'agitateur. Grâce au brassage intense, le gaz et le liquide forment une masse
25 mousseuse qui maintient les bulles gazeuses en très fine répartition dans le liquide.

Le milieu liquide est avantageusement formé par un mélange obtenu lors de la conversion même et constitué par des hydrocarbures qui sont liquides dans les conditions de conversion, par exemple la paraffine ou une fraction d'huile lourde qui peut également contenir des quantités importantes de fractions à bas point d'ébullition.
30 Mais on peut également envisager d'autres mélanges d'hydrocarbures liquides tels que les fractions supérieures du pétrole, les produits liquides de l'hydrogénation sous pression, les huiles de goudrons, etc. On peut
40 ajouter ces mélanges au début de l'opération, par exemple, et les remplacer progressivement ensuite, au cours de la conversion, par des produits liquides de synthèse.

Pour évacuer l'excès de produits à point d'ébullition élevé qui ne sortent pas du récipient de conversion sous forme de vapeur, on prévoit un trop-plein ou un autre dispositif d'évacuation. Le même dispositif peut servir à l'évacuation simultanée des
50 produits de conversion à l'état de vapeur et du gaz non converti. Dans ce cas une partie du catalyseur est également évacuée hors du

récipient de conversion. Après réactivation éventuelle, elle peut être réintroduite dans le récipient de conversion ou être remplacée
55 par une quantité correspondante d'un catalyseur frais. D'autre part, on peut séparer du liquide soutiré des fractions déterminées et réintroduire le reste dans le récipient de conversion, éventuellement après réchauf-
60 fage. En même temps que le liquide réintroduit, on peut également introduire le catalyseur dans le récipient de conversion.

En ce qui concerne la chaleur de conversion en excès, le mieux sera de l'évacuer par
65 échange de chaleur indirect avec des liquides de refroidissement entourant l'espace de conversion. Le plus simple sera d'employer l'eau que l'on peut maintenir à la température désirée en maintenant une pression
70 de vapeur déterminée. Grâce au mouvement d'agitation intense du milieu liquide la transmission de la chaleur au liquide de refroidissement est grandement facilitée et on obtient ainsi une température uniforme
75 dans toute l'enceinte de conversion.

Mais on peut également évacuer la chaleur en faisant sortir le liquide du récipient de conversion pour le refroidir et le réintroduire
80 ensuite.

La température de conversion est fonction de la nature du catalyseur employé. Avec des catalyseurs au cobalt, on peut employer des températures d'environ 180° à environ
85 250° C. Avec des catalyseurs à base de fer, on envisage des températures de 200 à 350° C. Dans ce cas, on opère généralement à des températures situées entre 220 et 300° C, de préférence entre 230 et 285° C.

Les catalyseurs peuvent être fabriqués de
90 manière connue en soi. Lorsqu'on emploie des catalyseurs à base de fer, ceux-ci peuvent être fabriqués par divers procédés déjà connus. Par exemple, on a déjà employé des catalyseurs dits de fusion, c'est-à-dire des
95 catalyseurs obtenus par la fusion du fer dans un courant d'oxygène et par réduction de l'oxyde magnétique de fer ainsi formé. D'autre part, on peut employer des catalyseurs d'agglutination que l'on obtient en
100 chauffant le fer jusqu'à la température d'agglutination ou en traitant d'une manière correspondante un composé de fer réductible pour le réduire ensuite. On peut également

utiliser des catalyseurs dits de précipitation que l'on obtient par la précipitation du fer sous forme de composés réductibles dans des solutions de ses sels et par réduction 5 consécutive du précipité. Enfin, on peut se servir de catalyseurs dits squelettiques, fabriqués par exemple par alliage du fer avec un autre métal et élimination de ce dernier par dissolution avec un alcali, par 10 exemple, lorsqu'on emploie l'aluminium.

D'autre part, il a été trouvé que la conversion de l'oxyde de carbone par l'hydrogène se poursuit d'une manière particulièrement 15 avantageuse lorsque le catalyseur est constitué par du fer obtenu par la combustion de carbonyle de fer et réduction consécutive de l'oxyde de fer ainsi formé. Ce catalyseur s'est montré particulièrement avantageux pour le travail en phase gazeuse, d'après la 20 présente invention. On obtient avec lui de très bons rendements en produits liquides et solides. Le fer ainsi fabriqué a une surface intérieure bien plus grande et, par conséquent, plus efficace pour la catalyse que le fer 25 obtenu par décomposition thermique du carbonyle de fer.

L'oxyde de fer fabriqué en partant du carbonyle de fer (rouge de fer) est de préférence réduit par l'hydrogène ou des gaz 30 contenant de l'hydrogène, à des températures de 150 à 550° C, de préférence entre 200 et 500° C. A cet effet, on peut laisser l'oxyde de fer dans son état de fine division, mais on peut également le transformer 35 en morceaux, par exemple en préparant une pâte avec de l'eau, une solution aqueuse, par exemple une solution alcaline, ou même un liquide organique, en séchant les morceaux moulés avec cette pâte et en les broyant 40 de nouveau après la réduction, par exemple par pulvérisation. La poudre de fer peut recevoir des additions activantes ou des liants permettant le moulage. Le catalyseur réduit est refroidi de préférence avec 45 exclusion de l'oxygène et introduit dans le récipient de conversion de façon à éviter toute oxydation. Pour la même raison, le mieux est de broyer dans un liquide organique les catalyseurs réduits en morceaux 50 par exemple dans une huile ou dans de la paraffine en fusion, provenant de la conversion même. La suspension catalytique ainsi

obtenue peut alors être introduite directement dans le récipient de conversion. Dans tous les cas, le catalyseur est employé à l'état 55 de fine répartition. De préférence, on en prépare une suspension en milieu liquide avant son introduction dans le récipient de conversion, et on le broie dans ce milieu.

La conversion peut être mise en œuvre 60 à la pression ordinaire ou à une pression plus élevée, par exemple de 5, 10, 20, 50, 100, 200 atm. ou plus. Plus la pression employée est élevée, plus le rendement est grand par rapport à la capacité du récipient 65 de conversion.

Comme dans la mise en œuvre de la synthèse par d'autres moyens, la nature du produit obtenu est largement fonction des conditions maintenues. On peut fabriquer des 70 produits composés essentiellement d'hydrocarbures à poids moléculaire élevé, par exemple de paraffine, d'huile moyenne ou d'huile lourde, ou même des produits plus particulièrement à bas point d'ébullition 75 dont le constituant principal est formé par des hydrocarbures d'essence de pétrole.

Après élimination du gaz carbonique formé, et pour l'utilisation des fractions d'oxyde de carbone et d'hydrogène non 80 convertis contenues dans les gaz résiduaux, ceux-ci peuvent être réintroduits dans le récipient de conversion. Mais, pour leur conversion complémentaire, on peut également les introduire dans un deuxième et, 85 éventuellement, dans un troisième récipient de conversion que l'on peut faire fonctionner de la même manière ou d'une autre manière. Cette façon de procéder est particulièrement indiquée lorsque le gaz a des 90 quantités relativement élevées de constituants inertes, par exemple d'azote.

Exemple. — Du rouge de fer, obtenu par la combustion de carbonyle de fer, est préparé en pâte avec 2 % de poids de borate de 95 potassium dissous dans l'eau, séché ensuite et réduit par l'hydrogène à 450°. Après refroidissement, 30 kgs du fer ainsi obtenu sont introduits, en milieu d'hydrogène, dans 250 litres de paraffine fondue, obtenue 100 par la conversion de l'oxyde de carbone par l'hydrogène, et on opère ensuite le broyage.

La paraffine est introduite avec le catalyseur par un tube 1 dans un récipient de

conversion cylindrique d'une capacité de 500 litres, maintenu sous une pression de 20 atm. d'un mode de construction représenté sur le dessin annexé et comportant

5 un agitateur monté centralement: Le gaz de synthèse qui contient de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone dans des proportions de 4 à 5, est introduit par le haut par le tube 2. Après réchauffage de la paraffine

10 jusqu'à une température convenant au début de la conversion, l'agitateur 3 est actionné par le moteur 4. La paraffine liquide est animée d'un mouvement rapide de rotation et adopte alors la forme que montre le

15 dessin. Par le brassage, le gaz est introduit dans le liquide sous forme de bulles très fines et arrive ainsi en contact intime avec le catalyseur en suspension. La chaleur dégagée par la conversion est transmise à la chemise 5, remplie d'eau par le tube 6, et ce

20 dans une proportion telle qu'une température de 250° soit maintenue à l'intérieur du récipient de conversion. La vapeur dégagée est évacuée par le tube 7.

25 Par le tube de sortie latéral 8, les produits sortent en même temps que le gaz non converti. En outre des fractions gazeuses et à l'état de vapeur suivant les conditions de conversion, les produits contiennent des

30 hydrocarbures liquides à point d'ébullition élevé et de la paraffine qui, sous une forme liquide, quittent le récipient de conversion en même temps que des fractions du catalyseur en suspension.

35 On recueille par jour 100 kgs de produits liquides et solides à la température ordinaire, dont la composition est la suivante :

Essence de pétrole (ébullition jusqu'à 200°), 31 kgs;

Huile moyenne (ébullition entre 200° 40 et 350°), 30 kgs;

Paraffine (ébullition au-dessus de 350°), 39 kgs.

Les hydrocarbures gazeux ne sont formés qu'en faible quantité. 45

RÉSUMÉ :

1° Ce procédé de conversion de l'oxyde de carbone par l'hydrogène en hydrocarbures contenant plus d'un atome de carbone dans la molécule, en milieu liquide, à l'aide 50 d'un catalyseur en suspension dans ce milieu, par mise en rotation de ce milieu à l'aide d'un agitateur à axe vertical ou presque vertical, comportant une ou plusieurs surfaces relativement grandes orientées transversalement par rapport au mouvement de rotation, se caractérise en ce que le mouvement de rotation est produit avec une rapidité telle qu'à l'endroit de l'axe de l'agitateur ou de son prolongement, le niveau du liquide 60 s'abaisse jusqu'à la hauteur du tiers inférieur ou médian de la couche liquide à l'état de repos, et coupe alors les surfaces de l'agitateur;

2° On opère en présence d'un catalyseur 65 à base de fer;

3° On emploie un catalyseur obtenu par la combustion de carbonyle de fer et réduction consécutive du rouge de fer ainsi formé;

4° Les hydrocarbures obtenus d'après ce 70 procédé.

Société dite : N. V. INTERNATIONALE
KOOLWATERSTOFFEN SYNTHESE
MAATSCHAPPIJ.

Par^{re}procuracion :

BLÉTRY.

N° 905.913

Société dite :

Pi. unique

N. V. Internationale Koolwaterstoffen

Synthese Maatschappij

