

Procédé de préparation d'hydrocarbures à bas points d'ébullition. (Invention : Herbert KÖLBEL et Paul ACKERMANN.)

Société dite : STEINKOHLBERGWERK RHEINPREUSSEN résidant en Allemagne.

Demandé le 28 septembre 1950, à 14^h 20^m, à Paris.

Délivré le 25 février 1953. — Publié le 19 mai 1953.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 28 octobre 1949. — Déclaration du déposant.)

L'invention concerne un procédé de préparation des hydrocarbures par hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, par lequel on obtient spécialement des hydrocarbures de faible poids moléculaire et diminue en même temps la grosseur des molécules des hydrocarbures déjà formés et de poids moléculaire plus élevé.

Il a déjà été préconisé, en vue de préparer principalement des produits de synthèse de faible poids moléculaire par hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, d'opérer autant que possible avec des catalyseurs faiblement alcalins ou à des températures de réaction élevées. Ces deux moyens ont pour effet, il est vrai, d'abaisser les points d'ébullition des produits de synthèse, mais sans exception d'augmenter considérablement la quantité de méthane formée et de carbone séparé, entraînant ainsi une diminution du rendement en produits de synthèse utilisables. Ces réactions secondaires, qui font diminuer le rendement apparaissent en particulier lorsqu'en présence d'un catalyseur au fer sec, par exemple en poudre, on fait circuler des gaz à une vitesse extrêmement grande, en combinaison avec une température de synthèse excessive, c'est-à-dire supérieure à 300°C.

Or, il a été découvert que l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone en présence de catalyseurs entourés d'un milieu liquide, permet d'obtenir sans formation supplémentaire de méthane ou séparation de carbone, des hydrocarbures principalement à bas points d'ébullition et consistant presque exclusivement en oléfines, en employant des catalyseurs au fer à teneur en alcali inférieure à 1 %, à une température de synthèse comprise entre environ 160° et 350° et sous une pression de synthèse comprise entre 2 et 150 atm. et de préférence entre 9 et 25 atm. et en faisant passer sur des catalyseurs au fer, pendant qu'on recycle dans les gaz de synthèse une partie du gaz résiduel, en proportion en

volume de 1 à 10 parties du gaz de circulation pour 1 partie du gaz de synthèse, ce dernier contenant de 0,5 à 2 volumes, et de préférence 1,5 volume d'oxyde de carbone par volume d'hydrogène, et en complétant en même temps en permanence le milieu liquide de la chambre de contact par des hydrocarbures de poids moléculaire plus élevé, et de préférence à points d'ébullition supérieurs à 200°C. Il résulte de l'application de ces moyens qu'outre les hydrocarbures à bas points d'ébullition qui se forment directement par hydrogénation de l'oxyde de carbone, il se forme en supplément, sans formation supplémentaire de méthane et d'éthane, des hydrocarbures à bas points d'ébullition du fait de la diminution de la grosseur des molécules des hydrocarbures de poids moléculaire plus élevés introduits dans la chambre de contact ou résultant de la synthèse.

Le procédé suivant l'invention s'applique à tous les procédés d'hydrogénation de l'oxyde de carbone et catalyseurs qui permettent de réaliser un mouillage par de grandes quantités d'hydrocarbures liquides à introduire dans la chambre de contact dans les conditions de la synthèse, sans nuire à la réaction d'hydrogénation de l'oxyde de carbone. Par exemple, on peut, suivant l'invention, faire ruisseler de haut en bas au cours de la synthèse sur le catalyseur, en grains ou en morceaux de toute autre forme, les hydrocarbures de poids moléculaire plus élevé, ou recouvrir ces catalyseurs complètement par les hydrocarbures précités, en faisant passer le gaz de synthèse de bas en haut dans la zone de réaction.

Il est particulièrement avantageux dans le procédé suivant l'invention d'employer les hydrocarbures de poids moléculaire élevé sous forme de véhicule de suspension du catalyseur réparti dans cette suspension sous forme de poudre ou de grains.

Les conditions d'exécution de l'opération par

le procédé suivant l'invention sont les suivantes : pression comprise entre 2 et 150 atm., température comprise entre 160° et 350°, composition du gaz de synthèse comprise entre 0,5 et 2 volumes d'H₂ par volume de CO et volume de débit horaire du gaz dans la chambre de contact compris entre 30 et 3000 fois, celui du volume de la chambre rempli de la masse catalytique.

On augmente l'efficacité du procédé suivant l'invention en réintroduisant une partie du gaz résiduel avec le gaz frais dans la chambre de réaction, ainsi qu'en y réintroduisant des fractions des produits de synthèse et de décomposition à points d'ébullition plus élevés, par exemple supérieurs à 200°C provenant du gaz résiduel et sortant de la chambre de réaction. Les matières premières qui conviennent particulièrement à la transformation suivant l'invention sont les paraffines et oléfines acycliques de provenance naturelle ou synthétique et ne contenant pas de contaminants du catalyseur. Les hydrocarbures liquides à une température d'ébullition supérieure à 250°C, ou solides à la température ambiante, tels que ceux qu'on recueille normalement en assez grande quantité dans l'hydrogénation de l'oxyde de carbone, subissent une décomposition particulièrement rapide dans les conditions suivant l'invention.

La vitesse de la diminution de grosseur des molécules dépend dans une très large mesure des conditions de l'opération et des propriétés du catalyseur, en ce sens que la décomposition est d'autant plus rapide que les molécules des produits de synthèse obtenus par l'hydrogénation de l'oxyde de carbone sont moins grosses. Par exemple, on a constaté que la quantité d'hydrocarbures paraffiniques de synthèse à points d'ébullition supérieurs à 280°C atteint et dépasse 60 gr par m³ normal de gaz de synthèse traversé. Au contraire, si on opère par exemple en présence d'un catalyseur exerçant une forte action de polymérisation, avec des gaz relativement riches en H₂, à basse température et sans faire circuler les gaz, on obtient une augmentation de la grosseur des molécules au lieu d'une décomposition des molécules des hydrocarbures introduits.

Le procédé qui consiste à effectuer l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone à l'état d'hydrocarbures gazeux, liquides et solides, en présence d'hydrocarbures à points d'ébullition plus élevés, est connu. Mais on a toujours considéré et affirmé que ces hydrocarbures constituent un milieu liquide inerte, c'est-à-dire ne participant en aucune manière à la réaction de synthèse, certains procédés préconisés se proposant de réaliser simplement une vaporisation partielle des hydrocarbures de façon à dissiper dans de meilleures conditions la chaleur de la réaction.

Bien que ces hydrocarbures, une fois condensés par refroidissement hors de la chambre de synthèse, y soient toujours réintroduits, on n'a pas observé de changement dans la grosseur des molécules, ce résultat devant être attribué au fait que les conditions de la réaction et la nature des catalyseurs choisies empêchent la grosseur des molécules de diminuer, c'est-à-dire que les catalyseurs étaient fortement alcalins, la température de synthèse peu élevée et la vitesse des gaz faible. La décomposition dite hydrogénante des hydrocarbures de poids moléculaire élevé en présence de catalyseurs d'hydrogénation de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène est également connue. Mais ces procédés connus diffèrent en principe du procédé suivant l'invention du fait que l'opération s'effectue sans hydrogénation simultanée de l'oxyde de carbone, c'est-à-dire en l'absence d'oxyde de carbone, et en outre que le produit de décomposition contient une proportion de méthane élevée atteignant et dépassant 50 %.

Par suite, le résultat obtenu par le procédé suivant l'invention est d'autant plus surprenant et ne pouvait être prévu en aucune manière. Il n'est pas douteux qu'il soit dû au choix des conditions de l'opération et de la préparation du catalyseur, qui favorisent la formation prépondérante de produits de synthèse à bas points d'ébullition, ainsi qu'à la durée suffisante de séjour dans la zone de contact des hydrocarbures de poids moléculaire élevé.

La décomposition réalisable par le procédé suivant l'invention à l'état d'oléfines de préférence de faible poids moléculaire ne s'explique pas seulement par les considérations récentes, d'après lesquelles la courbe de répartition des grosseurs de molécules des produits de décomposition des hydrocarbures a une allure analogue à celle d'un produit de synthèse (voir H. Koch et W. Gilfert, Brennstoff-Chemie 30, 213 (1949) et autres publications de la littérature), car la teneur élevée en oléfine du produit de décomposition suivant l'invention est la même que celle du produit de synthèse, mais la décomposition ne donne pas lieu à la formation d'un supplément de méthane. C'est ce qui distingue en principe la diminution de grosseur des molécules suivant l'invention de tous les autres procédés de décomposition connus.

Lorsqu'on emploie des catalyseurs au fer, la teneur en alcali évaluée sous forme d'oxyde alcalin doit pas dépasser une limite supérieure qui doit être déterminée d'après la concentration du catalyseur et la température de synthèse. Lorsqu'on emploie un catalyseur au fer en suspension, la teneur en fer dans l'application du procédé suivant l'invention peut être comprise entre 20 et 500 gr de fer par litre de suspension,

tandis que la teneur en alcali doit être comprise entre 0,15 et 2 gr (évaluée en K_2O) par litre de suspension de catalyseur.

Exemple. — On introduit de bas en haut à travers une tôle métallique percée de petits trous dans un récipient résistant à la pression de 3 m de hauteur contenant une suspension d'un catalyseur d'oxyde de fer se composant de 450 gr de fer, 5 gr de Cu et 1,1 gr de potassium dans 4 000 gr d'hydrocarbures paraffiniques à points d'ébullition compris entre 300 et 330°C, à une température de 270°C et sous une pression de gaz de 11 atm un gaz de synthèse contenant CO et H_2 en proportions de 3 : 2, ainsi que 4 à 5% de CO_2 , avec un coefficient de débit horaire de 180 (c'est-à-dire 180 m³ normaux par m³ du volume de la suspension).

La totalité des produits formés pesant 179 gr, correspondant à un degré de transformation de CO de 91%, par m³ normal de CO + H_2 introduit contient outre des hydrocarbures à points d'ébullition plus élevés et une faible quantité d'alcools, 20 gr de méthane et d'éthane, et 96 gr d'hydrocarbures en C² et supérieurs jusqu'à la limite des points d'ébullition de 200°C/760 mm Hg, avec une teneur en oléfines de 84%.

On refoule alors d'une manière continue dans la chambre de synthèse au cours de l'opération, au fur et à mesure que le volume de la suspension diminue, des hydrocarbures de synthèse à points d'ébullition compris entre 290 et 330°C, à teneur en oléfine de 7%, et on fait revenir dans la chambre de réaction une portion du gaz résiduel refroidi à 15°C, sans détente, mélangée avec le gaz de synthèse frais en proportion en volume de 1 : 1. On obtient alors 218 à 220 gr par m³ normal de gaz de synthèse introduit d'hydrocarbures au total, qui contiennent 16 gr de méthane + éthane et 152 gr d'hydrocarbures en C² et supérieurs jusqu'à la limite des points d'ébullition de 200°C et contenant 86% d'oléfines.

RÉSUMÉ

Procédé de préparation d'hydrocarbures de faible poids moléculaires, de préférence non

saturés, par hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone en présence d'un catalyseur enlouré par un milieu liquide, caractérisé par les points suivants séparément ou en combinaisons :

1. En présence de catalyseurs au fer à teneur en alcali inférieure à 1%, à une température de synthèse comprise entre environ 160° et 350°C et sous une pression de synthèse comprise entre 2 et 150 atm. et de préférence entre 9 et 25 atm. on emploie des gaz de synthèse qui contiennent de 0,5 à 2 et de préférence 1,5 partie en volume d'oxyde de carbone par partie en volume d'hydrogène, pendant qu'on fait circuler une partie du gaz résiduel en proportion en volume de 1 à 10 parties de gaz de circulation par partie de gaz de synthèse et on complète en même temps d'une manière continue le milieu liquide de la chambre de contact par des hydrocarbures de poids moléculaire plus élevé et de préférence à points d'ébullition supérieurs à 200°C;

2. Les hydrocarbures de poids moléculaire plus élevé à transformer servent de milieu liquide pendant l'hydrogénation de l'oxyde de carbone et on les remplace d'une manière continue au fur et à mesure de leur consommation sous l'effet de la décomposition de leurs molécules et de leur sortie de la chambre de la réaction;

3. On fait revenir sans cesse et à plusieurs reprises dans la chambre de réaction les hydrocarbures de poids moléculaire plus élevé qui se forment par synthèse pendant l'hydrogénation de l'oxyde de carbone, et sortent avec les gaz résiduels dans les conditions de l'opération;

4. On emploie un catalyseur à l'état de fine division maintenu en suspension à l'état flottant pendant l'hydrogénation de l'oxyde de carbone par les hydrocarbures à transformer.

Société dite :

STEINKOHLBERGWERK RHEINPREUSSEN.

Par procuration :

SIMONNOT, RINDY, BRUNELL et PONT.