

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 843.847

1942

Procédé pour la fabrication d'hydrocarbures en partant d'oxyde de carbone et d'hydrogène.

Société dite : HEINRICH KOPPERS' INDUSTRIELLE MAATSCHAPPIJ N.V. résidant aux Pays-Bas.

Demandé le 23 septembre 1938, à 15^h 17^m, à Paris.

Délivré le 3 avril 1939. — Publié le 11 juillet 1939.

(2 demandes de brevets déposées en Allemagne les 23 septembre 1937 et 12 mars 1938 au nom de la Société dite : HEINRICH KOPPERS G. m. b. H. — Déclaration du déposant.)

La présente invention se rapporte à la fabrication de mélanges d'hydrocarbures, utilisables comme lubrifiants ou comme combustibles, par la transformation d'hydrogène et d'oxyde de carbone, en présence de catalyseurs, à des températures d'environ 200°, et sous une pression normale ou légèrement inférieure ou supérieure à celle-ci.

L'invention constitue essentiellement la solution du problème de la fabrication de mélanges d'hydrocarbures de valeur, par l'utilisation de gaz à l'eau de coke ordinaire, ou de gaz de composition similaire, et ce directement, sans transformation préalable de tels gaz.

Pour la fabrication synthétique de mélanges d'hydrocarbures, en partant d'hydrogène et d'oxyde de carbone, ou de gaz — par exemple gaz à l'eau — renfermant de telles combinaisons, on préfère actuellement les catalyseurs de nickel ou de cobalt. De tels catalyseurs ont un très bon rendement en ce qui concerne les hydrocarbures de valeur.

La formation d'hydrocarbures, aux catalyseurs de nickel ou de cobalt, requiert essentiellement un gaz initial (gaz de synthèse) renfermant de l'oxyde de carbone et

de l'hydrogène de préférence dans la proportion de volume de 1 : 2, pour assurer le rendement maximum en hydrocarbures.

Or, le gaz à l'eau de coke normal, produit d'après le procédé de gaz à l'eau discontinu tel qu'on le connaît, renferme de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène en proportion approximative de 1 : 1 à 1 : 1,25. Si, pour la production catalytique d'hydrocarbures, on veut utiliser sans perte un tel gaz — et des raisons d'économie l'imposent — il faut que ce gaz, avant d'entrer en contact avec les catalyseurs, soit transformé d'une manière appropriée, soit en transformant une partie de l'oxyde de carbone en acide carbonique, soit en y additionnant de l'hydrogène provenant d'une autre source, par exemple par décomposition de gaz de distillation de houille. Toutefois, ces mesures augmentent considérablement le prix du gaz de synthèse.

Il s'y ajoute que le gaz de synthèse devra, avant d'être mis en contact avec les catalyseurs de nickel ou de cobalt, être débarrassé, pour ainsi dire complètement, de toutes combinaisons de soufre, afin d'empêcher l'altération des catalyseurs et la diminution de leur efficacité. L'élimination des combi-

Prix du fascicule : 10 francs.

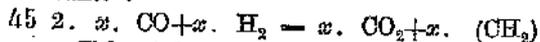
naisons de soufre, du gaz de synthèse, effectuée sur une échelle industrielle, présente cependant d'assez sérieuses difficultés et continue à constituer, encore de nos jours, un problème non encore résolu de manière satisfaisante.

Les méthodes utilisées jusqu'à présent permettent de réduire la teneur totale en soufre du gaz de synthèse à environ 0,2 — 0,6 grammes de S par 100 m³ de gaz; toutefois, on a dû constater que cette teneur en soufre relativement faible attaque un catalyseur de nickel ou de cobalt encore si fortement que ce dernier présente, déjà après quelque 2.000 heures de service, un décroissement d'efficacité d'environ 40-50 % par rapport à un catalyseur recevant un gaz de synthèse tout à fait exempt de soufre.

Le procédé suivant l'invention consiste essentiellement à fabriquer, en partant de gaz à l'eau de coke ou d'autres gaz renfermant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène dans une proportion autre que 1 : 2, directement des mélanges d'hydrocarbures, et ce, du fait que le gaz initial, avantageusement après élimination des combinaisons nuisibles de soufre, telle qu'on la connaît, est mis en présence d'un catalyseur de fer et puis, dans une seconde phase de fabrication, d'un catalyseur de cobalt ou de nickel, après que les hydrocarbures formés pendant la première phase auront été éliminés et après que, le cas échéant, le gaz restant de la première phase de fabrication aura été mélangé avec un volume réglable de gaz initial non traité, afin d'aboutir à un gaz mélangé d'une composition déterminée.

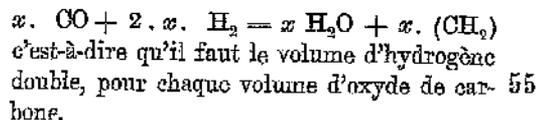
Le processus du procédé suivant l'invention est en principe le suivant :

Dans la première phase du procédé, la réduction de l'oxyde de carbone, en contact avec des catalyseurs de fer, a lieu essentiellement d'après la formule de réaction suivante :



Il est donc consommé ici un volume d'oxyde de carbone double par rapport à l'hydrogène, de sorte qu'on obtient un gaz restant riche en hydrogène.

Or, pendant la seconde phase du procédé, l'oxyde de carbone est réduit d'après la formule :



Lorsqu'on part d'un gaz qui renferme de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène en quantités égales, comme par exemple le gaz à l'eau de coke ordinaire, on peut, en réglant convenablement les réactions des deux phases du procédé suivant l'invention, aboutir à ce que l'oxyde de carbone et l'hydrogène contenus dans le gaz initial soient utilisés intégralement conformément aux équations ci-dessus, pour la formation d'hydrocarbures, sans que le gaz de synthèse subisse aucun traitement antérieur ni aucun convertissement.

Le procédé suivant l'invention peut encore être appliqué de telle manière qu'on utilise, dans la première phase de traitement, plus d'oxyde de carbone que le volume qui correspond à un gaz restant dont la teneur en CO et H₂ accuse le rapport de 1 : 2. Cette forme de réalisation de l'invention présente l'avantage que le gaz restant de la première phase de traitement pourra être mélangé avec un volume déterminé de gaz initial ou d'un autre gaz, de sorte qu'on obtiendra un plus grand volume de mélange gazeux dont la composition convient à la seconde phase de fabrication. Entre les deux phases de traitement, le gaz de synthèse pourra également être débarrassé par lavage de l'acide carbonique qu'il renferme, en vue d'en réduire la teneur en constituants inertes. Cette dernière forme de réalisation de l'invention s'avère surtout avantageuse, lorsque l'une ou l'autre des phases de traitement, ou toutes les deux, s'effectuent à une pression supérieure à la normale. Du reste, conformément à l'invention, il est aussi possible de subdiviser les deux phases de traitement principales, c'est-à-dire de mettre le gaz de synthèse une ou plusieurs fois en contact avec des catalyseurs de fer, avec élimination intermédiaire des hydrocarbures formés, et/ou de l'exposer à l'action de catalyseurs de cobalt ou de nickel.

Un autre avantage essentiel du procédé suivant l'invention réside dans le fait que celui-ci permet l'utilisation industrielle du catalyseur de fer pour la synthèse des hy-

drocarbures, et ce, d'une manière économique, tout en donnant des produits qui s'avèrent supérieurs aux mélanges d'hydrocarbures obtenus uniquement à l'aide de catalyseurs de cobalt ou de nickel.

Comme on sait, le catalyseur de fer donne un mélange d'hydrocarbures qui contient environ 50 % de l'plus d'oléfine de valeur que le produit de la réaction obtenue aux catalyseurs de cobalt ou de nickel. Si, malgré cela, le catalyseur de fer ne s'est pas encore généralisé dans la pratique, où l'on utilise presque exclusivement les catalyseurs de cobalt ou de nickel, il faut en chercher la raison essentielle dans le fait que, d'une part, le catalyseur de fer accuse, en ce qui concerne les hydrocarbures de valeur, un rendement sensiblement moindre et que, d'autre part, la forte teneur en oxyde de carbone qu'un gaz de synthèse doit présenter pour être approprié pour les catalyseurs de fer, ne peut, dans les gaz industriels, être maintenue qu'avec de bien grandes difficultés. Ces deux inconvénients inhérents aux catalyseurs de fer sont complètement supprimés par l'invention, du fait que la forte consommation d'oxyde de carbone du catalyseur de fer est compensée par celle, plus faible, du catalyseur de cobalt ou de nickel employé dans la seconde phase de traitement, de même que le rendement relativement faible du catalyseur de fer, au point de vue hydrocarbures, ou autrement dit l'utilisation insuffisante du gaz de synthèse, est compensé par le catalyseur à rendement élevé de la seconde phase.

Enfin, par suite de son prix de revient réduit, le catalyseur de fer s'avère aussi supérieur aux catalyseurs de cobalt ou de nickel. Cette particularité est surtout avantageuse dans le cas de traitement de gaz qui ne seraient pas complètement débarrassés des combinaisons nuisibles de soufre. Les catalyseurs de fer, ainsi que ceux de cobalt et de nickel subissent, sous l'action du soufre, une altération rapide. Or, comme dans le procédé suivant l'invention, le gaz de synthèse subit tout d'abord le contact des catalyseurs de fer peu coûteux et facilement remplaçables, et cède à ceux-ci — pratiquement tout à fait — les combinaisons nocives de soufre, on protège les catalyseurs de

cobalt ou de nickel de la seconde phase de fabrication et leur conserve toute l'efficacité.

Par opposition à la transformation connue de l'oxyde de carbone, en acide carbonique, par la vapeur d'eau, avant la mise en contact avec les catalyseurs, le procédé suivant l'invention apporte l'avantage d'un plus grand rendement en ce qui concerne les hydrocarbures de valeur. Ainsi, on obtient par exemple avec 1 m³ de gaz à l'eau contenant 38,6 % de CO et 43 % de H₂, et dont la teneur en CO est partiellement convertie par la vapeur d'eau, de manière à porter la proportion CO : H₂ à 1 : 2, environ 96 gr. d'hydrocarbures huileux, alors que le rendement du procédé suivant l'invention est de 98 à 99 gr.

L'application pratique du nouveau procédé est expliquée à l'aide de l'exemple ci-après :

1 m³ de gaz à l'eau se composant de 5,3 % de CO₂, 0,3 % de C_nH_{2n}, 0,8 % de O₂, 38,6 % de CO, 43 % de H₂, 4 % de C_nH_{2n + 2} et 8,5 % de N₂, passe à une température de 228-235° et à une vitesse de passage de 1 m³ à l'heure, sur un catalyseur de fer et cuivre contenant 2,5 kg de fer; on en obtient 55 gr. d'un hydrocarbure huileux contenant en moyenne 50 % d'oléfines, et 700 l. d'un gaz de la composition suivante :

27,7 % de CO₂, 1,7 % de C_nH_{2n}, 0,1 % de O₂, 13 % de CO, 38,7 % de H₂, 8,3 % de C_nH_{2n + 2} et 10,5 % de N₂. L'acide carbonique en est enlevé par lavage, et le gaz restant est mélangé avec 58 parties de gaz initial (voir analyse 1). On obtient 774 l. d'un gaz de la composition suivante :

1,8 % de CO₂, 1,6 % de C_nH_{2n}, 0,2 % de O₂, 25,1 % de CO, 50 % de H₂, 8,9 % de C_nH_{2n + 2} et 12,4 % de N₂.

Ce gaz passe sur un catalyseur de cobalt-thorium comprenant environ 0,8 kg. de cobalt, à une température de 185-200° et une vitesse de passage d'environ 800 l. à l'heure. On en obtient 70 gr. d'un hydrocarbure huileux contenant en moyenne 35 % d'oléfines.

On obtient donc de 1 m³ de gaz à l'eau ayant d'abord été mis en contact avec un catalyseur de fer et ayant reçu, pour la réaction pendant la phase de traitement

55

60

65

70

90

100

au cobalt, une addition de 268 l. de gaz à l'eau, un total de 125 gr. d'hydrocarbure huileux, soit 98,8 gr. par mètre cube.

Le gaz initial a une teneur en soufre de 0,3 gr. par 100 m³; après le contact avec le fer, on n'a plus trouvé de soufre dans le gaz.

Les gaz initiaux ayant une plus forte teneur en CO et H₂ donnent un rendement proportionnellement plus élevé.

Lorsque le même gaz que ci-dessus n'est traité qu'au moyen de catalyseurs de cobalt, en utilisant une quantité de cobalt de 1,28 kg. par mètre cube de gaz, dont l'activité correspond à la quantité de fer et de cobalt dont on se sert dans l'expérience ci-dessus, on obtient, à conditions égales (185-200°), uniquement 77-80 gr. de mélange d'hydrocarbures par mètre cube. Cela signifie, outre l'économie de cobalt, un accroissement de rendement de 23 à 28 %.

A titre de comparaison, on a également déterminé le rendement auquel on aboutit lorsqu'on fait passer le même volume de gaz à l'eau, dont la teneur en oxyde de carbone et en hydrogène est amenée, par convertissement, à la proportion 1:2, sur un catalyseur de cobalt.

On obtient ainsi par convertissement de 423 l. du gaz à l'eau mentionné ci-dessus, avec de la vapeur d'eau, sur du fer, 423 l. d'un gaz de la composition suivante :

5,92 % de CO₂, 0,3 % de C_nH_{2n}, 0,3 % de O₂, 4 % de CO, 77 % de H₂, 4 % de C_nH_{2n+2}, 8,5 % de N₂.

Ce gaz est mélangé à 846 l. du gaz à l'eau précité, et donne 1.269 l. d'un gaz se composant comme suit :

5,5 % de CO₂, 0,3 % de C_nH_{2n}, 0,3 % de O₂, 27,1 % de CO, 54,3 % de H₂, 4 % de C_nH_{2n+2} et 8,5 % de N₂.

En faisant passer ce gaz mélangé, à une température de 189° sur une quantité appropriée de catalyseur de cobalt (1.269 kg.), on obtient en une heure 122,5 gr. d'hydrocarbure huileux, c'est-à-dire seulement 96,5 gr. par mètre cube du gaz à l'eau employé. Le rendement est donc inférieur à celui du procédé suivant l'invention.

Enfin, l'invention se rapporte encore à une autre forme d'application du procédé décrit ci-dessus, dans le but de l'employer

également pour le traitement de gaz contenant du soufre, comme par exemple du gaz à l'eau de coke non débarrassé entièrement de ses combinaisons de soufre.

Lors des expériences portant sur l'utilisation de gaz contenant du soufre, on a trouvé que, dans les premières heures de fonctionnement, le catalyseur de fer s'avère très sensible à l'action du soufre, bien qu'il se présente en très faible quantité; toutefois, cette sensibilité vis-à-vis du soufre décroît rapidement.

L'invention s'assigne donc le but particulier de supprimer la nocivité du soufre contenu dans le gaz. Suivant l'invention, ce problème est résolu du fait que le catalyseur de fer fonctionne d'abord avec un gaz exempt de soufre pour ne recevoir que par la suite le gaz de synthèse proprement dit dont la teneur en soufre est en général assez faible.

Grâce à l'invention on aboutit à ce que la formation ou départ du catalyseur, qui revêt une si grande importance en ce qui concerne sa durée et son efficacité, ne souffre nullement de la présence de combinaisons nocives de soufre. Une fois que le catalyseur de fer aura atteint, en fonctionnant avec du gaz exempt de soufre, son efficacité maximum, il s'avérera pour ainsi dire insensible aux faibles quantités de soufre contenues dans le gaz.

Ainsi, un catalyseur de fer qui avait été mis en service avec un gaz contenant du soufre, a donné après 320 heures de marche, un rendement de 17 gr. d'hydrocarbures liquides par mètre cube de gaz. Le même catalyseur a donné, après la même durée de fonctionnement, 50,6 gr. d'hydrocarbures liquides, après qu'il avait été alimenté, suivant l'invention, pendant 120 heures, au moyen d'un gaz exempt de soufre; ce n'est que par la suite qu'il a reçu un gaz ayant la même teneur en combinaisons nocives de soufre.

Quant à la mise en marche, on a trouvé qu'un gaz approprié est celui qui a déjà passé un catalyseur du 8° groupe du système périodique (fer, cobalt, nickel), et est ainsi pratiquement exempt de soufre.

Le progrès réalisé grâce au nouveau procédé réside dans un accroissement considé-

5 rable de rendement (par exemple de 17 gr. à
 50 gr. par mètre cube) de produits liquides
 obtenus, en partant d'oxyde de carbone et
 d'hydrogène, au moyen de catalyseurs de
 fer, ce qui signifie donc une utilisation plus
 rationnelle des gaz de départ contenant du
 soufre. Il va de soi que cette mise en mar-
 che spéciale du catalyseur de fer, conformé-
 ment à l'invention, présente également des
 10 avantages dans le cas où le gaz ne subit plus
 le second traitement, au moyen de cataly-
 seurs de nickel ou de cobalt.

15 *Exemple.* — Pendant environ 120 heures,
 un catalyseur de fer et cuivre reçoit, à une
 température de 225 à 250°, et avec une
 vitesse de passage de 0,25 m³ à l'heure, et
 1 kg. de fer (comme catalyseur), un gaz
 pratiquement exempt de soufre et contenant
 environ 28 % de CO et 56 % de H₂. Après
 20 120 heures, on passe à un gaz similaire con-
 tenant environ 0,8 gr. de soufre par 100 m³.
 Au bout de 320 heures, le rendement de
 50,6 gr. de produits liquides par mètre cube
 de gaz de synthèse est le même que celui
 25 qu'on obtient avec un catalyseur recevant
 seulement un gaz exempt de soufre. Par
 contre, le rendement de produits liquides
 n'est que de 17 gr. par mètre cube, lorsque
 30 le même catalyseur reçoit dès le début un
 gaz contenant du soufre.

RÉSUMÉ.

Procédé pour la fabrication d'hydrocar-
 bures huileux, en partant de gaz contenant

de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène
 (par exemple du gaz à l'eau de coke), sous 35
 la pression normale ou sous une pression
 supérieure ou inférieure à celle-ci, et au
 moyen de catalyseurs du groupe de fer de
 l'analyse qualitative, caractérisé en ce que
 le gaz de synthèse passe d'abord sur un 40
 catalyseur de fer, puis, après l'élimination
 des hydrocarbures huileux formés, est mé-
 langé le cas échéant avec un gaz contenant
 de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène,
 jusqu'à ce que la teneur en CO soit à celle 45
 en H₂ comme 1 est à 2, après quoi ce gaz
 passe, en vue de l'obtention de nouveaux
 hydrocarbures huileux, sur un catalyseur de
 cobalt ou de nickel, le gaz pouvant, après
 son contact avec le catalyseur de fer, éven- 50
 tuellement être débarrassé de l'acide carbo-
 nique qu'il renferme.

Dans une variante, la mise en marche du
 catalyseur de fer s'effectue avec un gaz 55
 exempt de soufre, ce catalyseur recevant,
 aussitôt qu'il a atteint son efficacité maxi-
 mum, un gaz contenant du soufre, cette mise
 en marche pouvant se faire au moyen d'un
 gaz qui a déjà passé par un catalyseur du 60
 8^e groupe du système périodique.

Société dite : HEINRICH KOPPERS'
 INDUSTRIEELLE MAATSCHAPPIJ N. V.

Par procuration :
 JEUNHOFFER et DEBRONCK.