

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 854.402



1709

Procédé pour produire synthétiquement à partir du monoxyde de carbone et de l'hydrogène des hydrocarbures, notamment liquides dont la molécule renferme plus d'un atome de carbone.

Société dite: N. V. INTERNATIONALE KOOLWATERSTOFFEN SYNTHESE MAATSCHAPPIJ
(INTERNATIONAL HYDROCARBON SYNTHESIS COMPANY résidant aux Pays-Bas.)

Demandé le 6 mai 1939, à 14^h 2^m, à Paris.

Délivré le 15 janvier 1940. — Publié le 15 avril 1940.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 12 mai 1938. — Déclaration du déposant.)

Il est déjà connu que les gaz à synthèse qu'on emploie pour produire des hydrocarbures dont la molécule renferme plus d'un atome de carbone, en particulier d'hydrocarbures liquides ou fusibles, à partir du monoxyde de carbone et de l'hydrogène doivent être épurés très soigneusement afin d'éliminer les poisons des catalyseurs. Une teneur même très faible en soufre provoque une rapide diminution de l'activité des catalyseurs. Dans le cas de certains gaz à synthèse, notamment de ceux qu'on obtient en gazéifiant au moyen d'un agent *ad hoc* des matières carbonées solides plus récentes que la houille, par exemple des lignites, l'activité du catalyseur diminue dès le début de la réaction, et ces difficultés se produisent même lorsque lesdits gaz ont été soigneusement purifiés desdites composés sulfurés.

Il s'ensuit que ces difficultés dans la synthèse semblent être imputables à des impuretés nuisibles autres que les composés du soufre présents dans de tels gaz, comme des résimigènes, qui détériorent la qualité du catalyseur.

Or on a trouvé que, dans la synthèse d'hydrocarbures dont la molécule renferme

plus d'un atome de carbone, notamment d'hydrocarbures liquides, à partir du monoxyde de carbone et de l'hydrogène, on peut éviter cette détérioration de l'activité du catalyseur à condition de transformer un gaz à synthèse constitué par un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène, le cas échéant en mélange avec d'autres gaz, qu'après sa production on aura chauffé à des températures élevées supérieures à 800° C., de préférence au moins égales à 1.000° C., et qu'en même temps ou après on aura débarrassé de l'hydrogène sulfuré qui peut y avoir été présent sous forme de composés organiques du soufre, ou tel quel, ou sous ces deux formes à la fois.

Les résultats optima s'obtiennent par chauffage à des températures dans la zone comprise entre 1.000 et environ 1.250° C. par exemple à des températures de 1.100 ou de 1.200° C. Des températures supérieures à environ 1.400° C. ne sont en général pas nécessaires ou désirables, bien qu'on puisse les employer s'il y a lieu.

La durée du séjour dans la zone de chauffage qui donne les meilleurs résultats peut facilement être déterminée par le technicien et peut varier dans de larges limites.

Prix du fascicule : 10 francs.

D'une façon générale, les meilleurs résultats s'obtiennent lorsque les gaz sont chauffés dans la zone chaude pendant environ 0,5 à 1 seconde. On peut maintenir par exemple une vitesse d'écoulement d'environ 9 m/sec.

Grâce à ce chauffage les composés organiques du soufre qui peuvent être présents dans les gaz sont pour ainsi dire complètement transformés en hydrogène sulfuré, qu'il est facile d'éliminer de manière connue.

Aux températures élevées appliquées suivant le présent procédé il y a décomposition non seulement des composés du soufre mais aussi des autres constituants nuisibles susindiqués.

Il n'est ordinairement pas nécessaire d'effectuer le chauffage en question en présence de proportions considérables de vapeur d'eau.

L'effet surprenant que procure le procédé suivant la présente invention est particulièrement frappant lorsqu'on emploie des gaz à synthèse obtenus en gazéifiant au moyen d'un agent à cet effet des matières carbonées solides plus récentes que la houille, plus particulièrement du lignite, parce que lorsqu'on les chauffe suivant le procédé faisant l'objet de la présente invention, ces gaz ont une valeur égale et parfois même supérieure à celle des gaz les plus convenables qui proviennent du coke de houille. Toutefois, ce procédé est intéressant pour les gaz à synthèse tirés d'autres matières carbonées, par exemple de la houille, du coke, etc., dans la mesure où ces gaz donnent lieu aux difficultés précitées. Parfois même d'autres gaz propres à la synthèse d'hydrocarbures peuvent être traités avantageusement par le procédé suivant la présente invention, par exemple ceux qu'on obtient à partir de gaz naturels ou de raffinerie par transformation avec de la vapeur d'eau et s'il y a lieu de l'anhydride carbonique.

Les gaz employés dans le procédé suivant la présente invention peuvent contenir des proportions plus ou moins fortes de gaz étrangers non nuisibles ou même utiles à la synthèse, par exemple de l'anhydride carbonique ou du méthane.

Le chauffage des gaz suivant la présente invention s'effectue avantageusement dans des accumulateurs de chaleur ou des échangeurs de chaleur garnis d'un matériel de remplissage, ou bien dans une combinaison de ces deux appareils, de manière à conserver une partie de la quantité de chaleur apportée et pour qu'on n'ait à fournir nouvellement que la chaleur nécessaire pour maintenir la haute température nécessaire. Les appareils dit cowpers conviennent très bien pour chauffer les gaz suivant la présente invention. La température élevée peut s'obtenir d'une manière quelconque, par exemple par un chauffage direct qu'on peut effectuer par apport d'oxygène (ce procédé de chauffage convenant tout particulièrement pour amener la substance chaude à la haute température voulue), ou au moyen de brûleurs de gaz, de barreaux chauffants électriques, etc. Il y a maintes fois avantage à préchauffer indirectement le gaz et à fournir de l'oxygène à la substance préchauffée à l'effet de la porter à la haute température voulue. Il est également possible de chauffer les gaz en les faisant passer sur des masses régénératrices de chaleur périodiquement chauffées.

Les gaz à synthèse chauffés peuvent être refroidis par réfrigération directe ou indirecte jusqu'aux températures convenables pour leur transformation en hydrocarbures par synthèse, par exemple par échange de chaleur avec du gaz à synthèse neuf destiné à être chauffé pour son épuration, ou par injection d'eau exempto d'oxygène, ou en utilisant leur chaleur pour distiller le produit de synthèse, ou pour la production de vapeur d'eau.

On emploiera avantageusement des échangeurs de chaleur faits de métaux résistants à la corrosion par le soufre et la décarburation. Si les gaz primitifs contiennent beaucoup de soufre organique il est parfois avantageux d'employer comme matériel de remplissage dans l'accumulateur de chaleur ou, suivant le cas, dans l'échangeur de chaleur, de la chaux calcinée, de la dolomite calcinée, de la bauxite ou des matières analogues qui accélèrent la transformation des composés organiques du soufre en hydrogène sulfuré.

Afin d'obtenir de bons résultats dans la synthèse d'hydrocarbures il est préférable que les gaz à synthèse renferment du monoxyde de carbone et de l'hydrogène en certaines proportions définies suivant les conditions de réaction particulières adoptées et les produits qu'on désire obtenir, par exemple une proportion du monoxyde de carbone à l'hydrogène variant d'environ 2:1 à 1:3, par exemple comprise entre 1:1,2 et 1:2. La proportion du monoxyde de carbone à l'hydrogène dans les gaz à synthèse peut, si c'est nécessaire, être amenée dans les limites désirées après l'épuration suivant le procédé faisant l'objet de la présente invention, en transformant pour cela une partie du monoxyde de carbone au moyen de vapeur d'eau en hydrogène et anhydride carbonique et le cas échéant éliminant ce dernier, ou en mélangeant les gaz à synthèse avec de l'hydrogène ou des gaz contenant de l'hydrogène et du monoxyde de carbone en des proportions différentes, ou par ces deux moyens à la fois.

La synthèse d'hydrocarbures au moyen de gaz épurés par le procédé suivant la présente invention peut s'effectuer dans les conditions usitées pour cette réaction, par exemple à des températures comprises entre 175 et 220° C. et sous pression normale ou élevée, en présence de catalyseurs. Ceux-ci peuvent être lavés au moyen d'une huile sans interruption ou par intermittences, et dans ce dernier cas la synthèse peut être continue ou interrompue. En cas d'interruption de la synthèse on peut employer des conditions différant de celles qui existent pendant la synthèse proprement dite, par exemple des températures inférieures et de plus fortes pressions, notamment des températures s'élevant jusqu'à 50° C. et de hautes pressions atteignant 150 atm. ou plus.

La synthèse peut s'effectuer dans la phase liquide ou dans la phase vapeur.

Les exemples ci-après auxquels, bien entendu, l'invention ne se limite pas, montreront mieux de quelle façon on peut la mettre en œuvre.

Exemple 1. — Faire passer à une température de 1.200° C. sur de la bauxite un gaz à l'eau qu'on aura obtenu par gazéfi-

cation du lignite et qui contient par mètre cube environ 100 mg de soufre organique, en opérant de manière que le gaz demeure 0,5 sec. dans la zone chaude. Cela fait, débarrasser le gaz de l'hydrogène sulfuré au moyen d'une composition absorbant ce dernier et, après refroidissement, le faire passer sous la pression ordinaire et à une température d'environ 180° C. sur un catalyseur à base d'oxydes de cobalt et de fluorium. Le rendement moyen en hydrocarbures liquides produits au cours d'un seul passage est d'environ 115 cme. par mètre cube du mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène, contre seulement environ 90 cme. par mètre cube de ce gaz lorsqu'on utilise le même gaz primitif après l'avoir épuré du soufre organiquement combiné de la manière habituelle au moyen d'une composition à base d'oxyde de fer alcalinisée et à une température de 300° C. Le « temps de demi-activité » du catalyseur (c'est-à-dire le temps pendant lequel l'activité du catalyseur est tombée à la moitié de sa valeur primitive après que la réaction a été mise en train avec du gaz préchauffé, de sorte que le rendement en hydrocarbures liquides tombe à la moitié de sa valeur primitive) est plus long d'environ 20 % que lorsqu'on emploie le gaz épuré de la manière habituelle.

Exemple 2. — Sur des fragments de quartz faire passer à une température de 1.100° C. un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène obtenu à partir de briquettes de lignite par gazéification au moyen d'oxygène, de manière que le gaz demeure 3/4 de seconde dans la zone chaude, puis l'utiliser pour la synthèse d'hydrocarbures après en avoir éliminé l'hydrogène sulfuré formé au moyen d'une composition à épurer les gaz. Le gaz qu'on envoie à la synthèse est complètement exempt de soufre et l'on obtient en hydrocarbures liquides un rendement qui est de 25 cme. par mètre cube de gaz plus élevé que dans une synthèse qu'à titre de comparaison on effectue en même temps et dans le même four (ce dernier contenant deux tubes à catalyseur distincts noyés dans le même bloc d'aluminium), synthèse pour laquelle on utilise une partie du même gaz

primitif qu'on a épuré du soufre organiquement combiné par le procédé classique.

Si l'on épure de la manière habituelle un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène tiré du coke ou de la houille et si on le soumet à la synthèse dans les mêmes conditions on obtient en hydrocarbures liquides un rendement qui est de 8 à 10 emc. par mètre cube du gaz plus faible que lorsqu'on opère avec le même mélange gazeux qu'on a chauffé à une température de 1.100° C. ainsi qu'il a été dit au paragraphe précédent.

RÉSUMÉ :

- 5 1° Procédé pour produire par synthèse à partir du monoxyde de carbone et de l'hydrogène des hydrocarbures, notamment liquides, dont la molécule renferme plus d'un atome de carbone, consistant à trans-
o former un gaz à synthèse constitué par un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène, le cas échéant en mélange avec d'autres gaz, qu'après sa production on aura chauffé à des températures élevées supérieures à 800° C. et qu'en même temps
5 ou après on aura débarrassé de l'hydrogène sulfuré qui peut y avoir été présent sous forme de composés organiques du soufre ou tel quel ou sous ces deux formes à la fois;
- o 2° On chauffe le gaz à synthèse à une température d'au moins 1.000° C.;
- 3° On chauffe le gaz à synthèse à une température comprise dans la zone qui s'étend de 1.000 à environ 1.250° C.;

4° Le chauffage des gaz dans la zone 35
chaude dure environ 0,5 à 1 seconde;

5° On transforme un gaz à synthèse qu'on a obtenu en gazéifiant au moyen d'un agent à cet effet des matières carbonées solides plus récentes que la houille, par exemple 40
du lignite;

6° Dans la synthèse on transforme un gaz à synthèse obtenu à partir de gaz naturels ou de raffinerie par transformation au moyen de vapeur d'eau et s'il y a lieu 45
d'anhydride carbonique;

7° Le chauffage du gaz à synthèse s'effectue dans des accumulateurs de chaleur ou des échangeurs de chaleur garnis de matériaux de remplissage, ou dans une 50
combinaison de ces deux appareils;

8° Le chauffage s'effectue dans des cowpers;

9° Comme matériaux de remplissage on 55
emploie de la chaux calcinée, de la dolomite calcinée, de la bauxite ou des substances analogues;

10° A titre de produits industriels nouveaux, les hydrocarbures dont la molécule 60
renferme plus d'un atome de carbone et notamment liquides obtenus par le procédé ci-dessus défini.

Société dite : N. V.
INTERNATIONALE KOOLWATERSTOFFEN
SYNTHESE MAATSCHAPPIJ (INTERNATIONAL
HYDROCARBON SYNTHESIS COMPANY).

Par procuration :

BLÉVAL.